

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE BASE
URETÂNICA A PARTIR DE POLIÓIS OBTIDOS DE ÓLEO VEGETAL MODIFICADO

Curitiba

2011

VICTOR HUGO RODRIGUES DE SOUZA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS DE BASE
URETÂNICA A PARTIR DE POLIÓIS OBTIDOS DE ÓLEO VEGETAL MODIFICADO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração Química Orgânica, Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a Dr^a Sônia Faria Zawadzki

Curitiba

2011

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Claudio e Helena,

Aos meus irmãos Marcus e Bárbara e

À minha noiva Maria Helena

Por todo amor, carinho e por tudo que representam em minha vida.

Agradecimentos

A minha família: aos meus pais Claudio e Helena, pelo amor e carinho dado desde a minha infância e pela minha formação como cidadão; aos meus irmãos Marcus e Bárbara, por serem meus primeiros grandes e eternos amigos; à minha noiva Maria Helena, pelo amor, companheirismo e pela felicidade que me traz dia após dia...

A Professora Dra. Sônia F. Zawadzki, por me aceitar como seu aluno e por sua orientação e ensinamentos durante este período...

Aos meus sogros Francisco e Roseli, por todo o carinho durante estes anos...

Aos meus amigos de faculdade, Kulik, Block, Degas, Luiz Mathews, Evandro, Hudson, Fábio Lisboa, Douglas, Foz, André, Júlio, Alessandro, pela amizade e pelos momentos de alegria...

Aos meus amigos de laboratório, Tatiana, Marcia, Simone, Fozzi, Greece, Thiago, João Vitor, Reinaldo, Tiago, pelos momentos de descontração e ensinamentos...

Aos Professores Drs. Ronilson V. Barbosa e César L. Petzhold, pela participação e contribuição em minha banca de defesa de dissertação de mestrado...

A Professora Dr^a Maria Aparecida Ferreira César- Oliveira, por sua contribuição no exame de qualificação...

Ao Professor Luiz P. Ramos por sua contribuição no artigo científico...

A UFR, pela minha formação como químico...

A CAPES, pelo financiamento dos meus estudos...

Ao LACTEC, pelas análises termogravimétricas e dinâmico-mecânicas...

A todos que, de alguma forma, contribuíram não apenas na realização do meu trabalho, mas também em minha formação intelectual...

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1. Poliuretano	3
2.2. Matérias primas	5
2.2.1 Diisocianatos	5
2.2.2. Polióis	6
2.2.3. Óleos vegetais	7
2.3. Aplicações	8
2.4.. Revestimentos de poliuretano	9
3. Objetivos	11
3.1. Objetivo geral	11
3.2. Objetivos específicos	11
4. Parte experimental	12
4.1. Materiais	12
4.2. Métodos	12
4.2.1. Ozonólise do óleo de milho	12
4.2.2. Redução do óleo de milho ozonizado	13
4.2.3. Síntese do revestimento uretânico com poliol petroquímico	13
4.2.4. Síntese do revestimento uretânico com poliol a partir do óleo vegetal modificado	13
4.2.5. Síntese dos padrões de segmentos rígidos	14
4.2.6. Técnicas de caracterização	14
4.2.6.1. Caracterização dos produtos de origem vegetal	14
4.2.6.1.1. Determinação do índice de iodo do óleo de milho puro e ozonizado	14
4.2.6.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	15
4.2.6.1.3. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e HSQC (RMN)	15
4.2.6.1.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	15

4.2.6.1.5.	Determinação do índice de hidroxila das amostras de óleo de milho reduzido	15
4.2.6.1.6.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	16
4.2.6.1.7.	Análise termogravimétrica (TGA)	16
4.2.6.2.	Caracterização dos materiais uretânicos	17
4.2.6.2.1.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	17
4.2.6.2.1.1.	Revestimentos pré cura	17
4.2.6.2.1.2.	Revestimentos pós cura	17
4.2.6.2.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	17
4.2.6.2.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	17
4.2.6.2.4.	Análise dinâmico – mecânica (DMA)	17
4.2.6.2.5.	Avaliação do tempo de cura dos revestimentos	18
5.	Resultados e Discussão	19
5.1.	Modificação do óleo vegetal	19
5.1.1.	Ozonólise	19
5.1.2.	Redução	29
5.2.	Síntese dos revestimentos uretânicos de cura com a umidade	41
5.2.1.	Revestimentos pré-cura	43
5.2.2.	Revestimentos pós-cura	45
6.	Conclusões	61
7.	Referências Bibliográficas	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

20H	Vinte horas
40H	Quarenta horas
DMA	<i>Dynamic-mechanical Analysis</i> (Análise dinâmico-mecânica)
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
TGA	<i>Termogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
BDO	1,4 – butanodiol
DSC	<i>Differential Scattering Calorimetric</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
GPC	<i>Gel-Permeation Chromatography</i> (Cromatografia de permeação em gel)
<i>d</i>	Dupleto
<i>E'</i>	Módulo de armazenamento
<i>E''</i>	Módulo de perda
GLI	Glicerol
HSQC	Correlação heteronuclear em uma única ligação
FTIR	<i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i> (Infravermelho com transformada de Fourier)
<i>m</i>	Multiplete
MDI	Diisocianato de 4,4' – difenilmetano
MEC	Metal-etil-cetona
OM	Óleo de milho
OMO	Óleo de milho ozonizado
OMR	Óleo de milho reduzido
OMRFO	Óleo de milho reduzido fase orgânica
PPG	Polipropileno glicol
PU	Poliuretano
<i>q</i>	Quarteto
RMN	Ressonância magnética nuclear
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Refletância total atenuada)
SR	Segmento rígido
<i>t</i>	Triplete
<i>T_g</i>	Transição vítrea
TDI	diisocianato de 2,4 e 2,6 - tolileno

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema representativo para a reação de obtenção de um poliuretano.	3
Figura 2	Reações para formação de biureto e alofanato.	4
Figura 3	Representação esquemática dos segmentos rígido e flexível.	4
Figura 4	Estruturas de alguns diisocianatos.	6
Figura 5	Estruturas de polióis utilizados na obtenção de poliuretanos.	6
Figura 6	Representação genérica de uma molécula de triacilglicerol.	7
Figura 7	Produto resultante da ozonólise da trioleína.	8
Figura 8	Espectros de FTIR das amostras de OM e OMO.	19
Figura 9	Espectro de RMN de ^1H para a amostra de OM.	20
Figura 10	Espectro de RMN de ^1H para a amostra de OMO 20H.	21
Figura 11	Espectro de RMN de ^1H para a amostra de OMO 40H.	21
Figura 12	Estrutura de um dos possíveis produtos da ozonólise e assinalamentos referentes à Tabela 2.	22
Figura 13	Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OM.	23
Figura 14	Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMO 20H.	24
Figura 15	Mecanismo genérico da reação de ozonólise de um alqueno.	24
Figura 16	Espectro de ^1H expandido na região entre 5,5 a 5,0 ppm da amostra de OM.	25
Figura 17	Espectro de ^1H expandido na região entre 5,5 a 5,0 ppm da amostra de OMO 20H.	26
Figura 18	Espectro de ^1H expandido na região entre 5,5 a 5,0 ppm da amostra de OMO 40H.	26
Figura 19	Espectros de FTIR das amostras de OMR 20H, OMRFO 20H e OMRFO 40H.	28
Figura 20	Espectro de RMN de ^1H da amostra de OMRFO 20H.	29
Figura 21	Espectro de RMN de ^1H da amostra de OMRFO 40H.	29
Figura 22	Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMRFO 20H.	31
Figura 23	Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMRFO 40H.	32
Figura 24	Mapa de correlação direta ^1H - ^{13}C da amostra de OMRFO 20H.	33
Figura 25	Cromatogramas das amostras de OMR 20H (A) e OMRFO 20H (B).	34
Figura 26	Curvas de calorimetria exploratória diferencial para OM, OMO 20H, OMRFO 20H e OMRFO 40H.	35
Figura 27	Curvas termogravimétricas das amostras de OM, OMRFO 20H, OMRFO 40H e PPG 1000.	37
Figura 28	Espectros de FTIR dos revestimentos uretânicos pré-cura com GLI.	41

Figura 29	Espectros de FTIR dos revestimentos uretânicos pré cura sem GLI.	42
Figura 30	Espectros de FTIR dos revestimentos em diferentes proporções de OMRFO/PPG.	42
Figura 31	Espectros de FTIR-ATR dos revestimentos uretânicos pós-cura com GLI.	43
Figura 32	Espectros de FTIR-ATR dos revestimentos uretânicos pós-cura sem GLI.	44
Figura 33	Espectros de FTIR-ATR dos revestimentos em proporções distintas de OMRFO/PPG pós-cura.	44
Figura 34	Reação genérica de formação da ligação uréia.	45
Figura 35	Aspecto dos revestimentos OMRFO20H/BDO/GLI/TDI, PPG/BDO/GLI/TDI e OMRFO 20H/BDO/TDI, com relação à transparência e flexibilidade.	45
Figura 36	Aspecto dos revestimentos OMRFO 40H/BDO/TDI, OMRFO 40H/BDO/GLI/TDI, OMRFO 40H/ BDO/MDI e OMRFO 40H/BDO/GLI/MDI, com relação à transparência.	46
Figura 37	Curvas de DSC dos revestimentos com GLI.	47
Figura 38	Curvas de DSC dos revestimentos sem GLI.	47
Figura 39	Curvas de DSC dos revestimentos com diferentes proporções de OMRFO 20H e PPG.	48
Figura 40	Curvas de DSC dos segmentos rígidos.	49
Figura 41	Curvas termogravimétricas dos revestimentos de cura com a umidade (produtos com glicerina).	50
Figura 42	Curvas termogravimétricas dos revestimentos de cura com a umidade (produtos sem glicerina).	50
Figura 43	Curvas termogravimétricas dos revestimentos de cura com a umidade com diferentes proporções de OMRFO e PPG.	51
Figura 44	Curvas de DMA dos revestimentos uretânicos: módulo de armazenamento vs. temperatura.	54
Figura 45	Curvas de DMA dos revestimentos uretânicos: módulo de perda (E'') vs. temperatura.	56
Figura 46	Exemplo de dois dos revestimentos sintetizados depois de aplicados na madeira.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição de alguns óleos vegetais.	7
Tabela 2	Deslocamentos químicos de ^1H e de ^{13}C e atribuições de grupos funcionais das amostras de OM e OMO 20H.	22
Tabela 3	Deslocamentos químicos de ^1H e de ^{13}C , atribuições e multiplicidade dos grupos funcionais da amostra de OMRFO 20H e OMRFO 40H.	30
Tabela 4	Valores de T_{inicial} , T_{final} e $T_{\text{máx}}$ para as amostras de óleo de milho.	36
Tabela 5	Valores de T_{inicial} , $T_{\text{máx}}$ e T_{final} das amostras de PPG 1000, OM, OMRFO 20H e OMRFO 40H.	38
Tabela 6	Composição, proporção molar e teor de segmento rígido (SR %) dos PU's.	40
Tabela 7	Temperaturas de decomposição dos revestimentos de cura com a umidade.	52
Tabela 8	Valores do módulo de armazenamento dos revestimentos uretânicos.	55
Tabela 9	Valores para o teste de cura em superfície de madeira para algumas composições dos revestimentos uretânicos.	57

RESUMO

O presente trabalho apresenta a síntese, caracterização e avaliação de revestimentos de base uretânica a partir de polióis obtidos a partir de óleo vegetal modificado. Primeiramente, foi realizada a síntese dos polióis a partir da ozonólise do óleo de milho (OM) por dois períodos de tempo distintos (20 ou 40 horas) obtendo-se, assim, o óleo de milho ozonizado de 20 horas (OMO 20H) e o óleo de milho ozonizado de 40 horas (OMO 40H). Estes foram submetidos a uma reação de redução com NaBH_4 , e em seguida, a uma extração múltipla com água/ éter etílico. A fase orgânica (OMRFO) foi recolhida com o produto a ser utilizado como polioli na síntese dos revestimentos poliuretânicos (óleo de milho reduzido fase orgânica de 20 horas (OMRFO 20H) ou o óleo de milho reduzido fase orgânica de 40 horas (OMRFO 40H)). As amostras foram caracterizadas por FTIR, RMN, GPC, DSC e TGA, além da determinação do índice de iodo das amostras de OM, OMO 20H e OMO 40H, que apresentaram valores de $123,3 \pm 2,9$, $59,6 \pm 3,1$ e $13,2 \pm 1,9$ mg de I_2 por 1 g de óleo, respectivamente, e do índice de hidroxila das amostras de OMRFO 20H e OMRFO 40H, que apresentaram valores de $163,1 \pm 5,1$ e $440,6 \pm 5,6$ mg KOH por 1 g de amostra, respectivamente. Os revestimentos uretânicos foram preparados em solução pelo método “one shot” utilizando os polióis obtidos da modificação do óleo de milho (OMRFO 20H ou OMRFO 40H), além de um polioli oriundo de fonte petroquímica (polipropileno glicol – PPG) para comparação, 1,4 – butanodiol (BDO) como extensor de cadeia, glicerol (GLI) como agente de reticulação e o diisocianato de 4,4' - difenilmetano (MDI) ou a mistura de isômeros 2,4 e 2,6 - diisocianato de tolileno (TDI). Os revestimentos pré cura foram caracterizados IVTF, e os pós cura por FTIR-ATR sendo que o desaparecimento das bandas em 2275 cm^{-1} referente ao grupo NCO confirmou a cura do revestimento. Também foram empregadas as técnicas de DSC, TGA e DMA. Foi observado que os revestimentos com OMRFO 20H mostraram-se transparentes, o que é resultado da mistura de fases no polímero, enquanto que os revestimentos uretânicos com OMRFO 40H e glicerina apresentaram-se turvos, o que indica a formação de domínios cristalinos. A estabilidade térmica dos revestimentos uretânicos com polioli de origem vegetal foi menor que os revestimentos com PPG. Os materiais uretânicos com OMRFO 40H apresentaram maiores valores de módulo de armazenamento (E') a 20°C frente aos materiais com PPG. Alguns revestimentos foram preparados e aplicados em madeira para observação do tempo de cura. Aqueles com OMRFO 20H tiveram um menor tempo de cura em relação aos revestimentos com OMRFO 40H.

ABSTRACT

The present work shows the synthesis, characterization and evaluation of urethane coatings from vegetable oil-based polyols. Firstly, polyols were synthesized from the corn oil (CO) ozonolysis by different times (20 or 40 hours) generating the 20 hours ozonized corn oil (OCO 20H) and 40 hours ozonized corn oil (OCO 40H). These products were submitted to a reduction reaction with NaBH_4 , then, to multiple extractions in water/ethyl ether. The organic phase was collected which contains the vegetable oil-based polyol [20 hours organic phase reduced corn oil (OPRCO 20H) or the 40 hours organic phase reduced corn oil (OPRCO 40H)]. The sample oils (modified or not) were characterized by FTIR, NMR, GPC, DSC and TGA, beyond iodine value of CO, OCO 20H and OCO 40H samples, which presented values equal to 123.3 ± 2.9 ; 59.6 ± 3.1 and 13.2 ± 1.9 mg I_2 per 1 g, respectively, and hydroxyl value of OPRCO 20H and OPRCO 40H, which showed values of 163.1 ± 5.1 and 440.6 ± 5.6 mg KOH per 1 g, respectively. The moisture cure coatings were prepared by solution polymerization using “one shot” method. The materials used were: corn oil modified as polyol (OPRCO 20H or OPRCO 40H), petrochemical source polyol (polypropylene glycol – PPG) to compare, 1,4 – butanediol (BDO) as difunctional chain extender, glycerol (GLY) as crosslinking agent and toluene-2,4-diisocyanate and toluene-2,6-diisocyanate (TDI), utilized as a mixture of isomers or 4,4' -methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI). The pre-cure coatings were characterized by FTIR, and the pos-cure by FTIR – ATR, in which the coating cure was detected by the 2275 cm^{-1} band disappearance related to NCO group, beyond by DSC, TGA and DMA techniques. The coatings with OPRCO 20H polyol were transparent, which is an evidence of phase mixture, while the coatings with OPRCO 40H polyol and glycerol were cloudy, which indicate the formation of crystalline domains. The urethane coatings thermal stability was lower for those with vegetable oil-based polyol. The urethane materials with OPRCO 40H showed higher storage module (E') values at 20°C compared to those with PPG. Some coatings were prepared and applied in wood surface. That one's based on OPRCO 20H polyol showed lower cure time than those with OPRCO 40H.

1. Introdução

A sociedade atual é totalmente dependente do petróleo para as suas atividades. Aproximadamente 90% do petróleo consumido anualmente são utilizados como fonte de energia para transporte e para geração de calor e eletricidade. Os 10% restantes são usados pela indústria química e petroquímica como matéria prima na manufatura de produtos, tais como, matérias primas químicas, solventes, lubrificantes, materiais poliméricos, detergentes e outros. Desta forma, sendo o petróleo advindo de uma fonte finita, seu preço irá inevitavelmente aumentar quando esta fonte tornar-se limitada [CARLSSON, 2009].

Desta forma, surge a necessidade em buscar matérias primas de fonte renovável que possam substituir aquelas advindas de fonte petroquímica.

Os óleos vegetais são uma destas fontes renováveis com potencial para ser utilizada, por exemplo, como matéria prima alternativa para produção de materiais poliméricos. Neste contexto, os óleos vegetais oferecem muitas vantagens além do seu caráter renovável. Sua ampla disponibilidade em todo o mundo e preços relativamente baixos os torna industrialmente atrativos, como é demonstrado na indústria da oleoquímica. Além disso, diversas reações químicas podem ser aplicadas nestes materiais, levando a uma ampla variedade de monômeros e polímeros. Mais importante ainda, o potencial sintético desta matéria prima de fonte renovável é muito alta e, dependendo o tipo de óleo vegetal, poucas reações de modificação (em alguns casos nenhum tipo) necessitam ser realizadas a fim de se obter monômeros adequados para diversos tipos de aplicação [ESPINOSA, 2011].

Os óleos vegetais são excelentes matérias primas de fonte renovável para a manufatura de polióis, os quais são aplicados, por exemplo, na síntese de poliuretanos. As principais vantagens tecnológicas dos poliuretanos obtidos a partir de óleos vegetais são alta resistência, assim como rigidez, resistência às intempéries e durabilidade [SHARMA, 2008]. As transformações das duplas ligações dos triacilgliceróis presentes nos óleos vegetais tem sido objeto de diversos estudos [TRAN, 2005; SEGA, 2010; DAI, 2009].

Uma possibilidade para a funcionalização das duplas ligações dos óleos vegetais com formação de grupos hidroxila primária é a ozonólise. Existem diversos estudos que mostram a formação de polióis a partir de óleos vegetais, mediante esta reação, e o produto posteriormente aplicado na síntese de poliuretanos [PETROVIC, 2005; NARINE (a) e (b), 2007]. Entretanto, estes polióis têm sido mais aplicados na síntese de poliuretanos na forma de espumas ou elastômeros, sendo a aplicação na manufatura de revestimentos pouco investigada.

Dentro do contexto apresentado da busca por novas matérias primas de fonte renovável que substituam estas de fonte finita, o presente estudo teve como objetivo preparar polióis a partir do óleo de milho mediante o emprego de uma reação com ozônio, e sua aplicação na síntese de revestimentos uretânicos de cura com a umidade do ar.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Poliuretano

Poliuretano (PU) é definido como um polímero que contém grupos uretano (-NH-COO-) na cadeia polimérica principal, mas pode conter, também, outros grupos, tais como éster, éter, uréia e amida [YADAV, 2009]. Os materiais uretânicos são polímeros resultantes do processo de polimerização que envolve poliisocianatos e, polióis, bi ou multifuncionais, com grupos hidroxila terminais, na presença ou não de catalisadores. A reação de obtenção de um PU está representada, esquematicamente, na Figura 1.

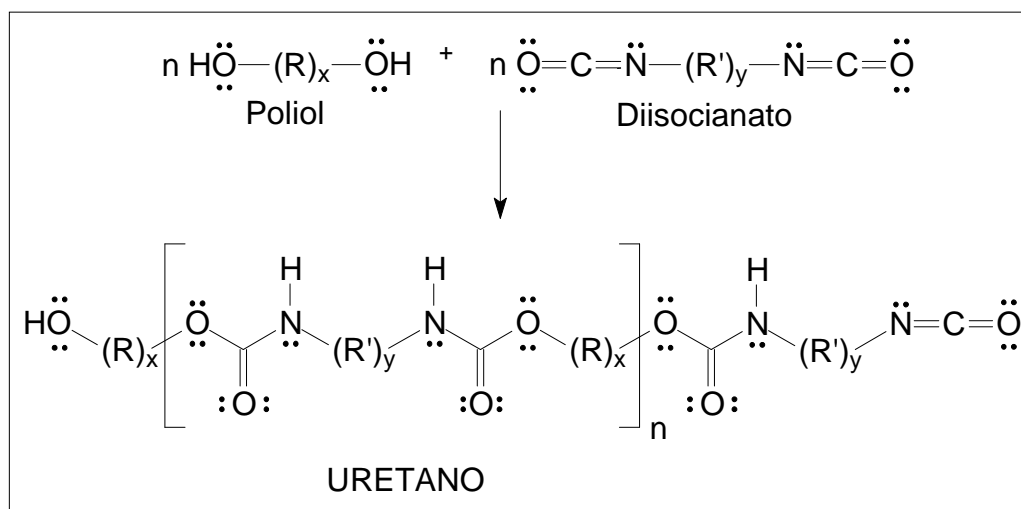


Figura 1 – Esquema representativo para a reação de obtenção de um poliuretano.

A presença de componentes multifuncionais, como, por exemplo, triisocianatos obtidos a partir do processo de trimerização de monômeros de isocianato ou o uso de polióis contendo funcionalidade maior que 2, irão gerar poliuretanos em rede tridimensional com ligações cruzadas, enquanto que isocianatos e polióis com funcionalidade igual a 2 geram polímeros lineares.

A alta reatividade dos grupos isocianato frente aos reagentes nucleofílicos ocorre devido ao caráter positivo do átomo de carbono do grupo NCO. A eletronegatividade dos átomos de nitrogênio e de oxigênio aumenta o caráter positivo do carbono. As reações mais comuns dos isocianatos podem ser divididas em duas classes principais: a reação dos isocianatos com compostos contendo hidrogênio reativo gerando produtos de adição e a polimerização dos isocianatos [CHATTOPADHYAY, 2007].

Isocianatos reagem com compostos contendo hidroxilas, conforme já mencionado, gerando uretanos e, com aminas, gerando uréias. De forma similar, a água também reage com um diisocianato, gerando, inicialmente, um ácido carbâmico instável, o qual se decompõe, produzindo um grupo amina. Este novo grupo gerado age como nucleófilo reagindo com outro grupo isocianato, produzindo uma ligação uréia. O par de elétrons isolados do átomo de nitrogênio do grupo uréia age como nucleófilo e pode

ligação de hidrogênio entre os domínios dos segmentos rígidos gera uma forte coesão entre esses [CHATTOPADHYAY, 2007].

A estrutura, o comprimento e a distribuição dos segmentos rígidos são parâmetros importantes que podem influenciar a morfologia e o comportamento térmico tanto quanto o desempenho em relação às outras propriedades dos poliuretanos segmentados. Wang e Cooper (*apud* CHATTOPADHYAY) observaram que as propriedades mecânicas dos poliuretanos base poliéter, dependem, primeiramente, da quantidade de segmentos rígidos [CHATTOPADHYAY, 2007].

2.1. Matérias primas

A aplicação e o tipo de poliuretano dependem fortemente da composição do polímero. Basicamente, PUs são obtidos, conforme já foi comentado, mediante a reação entre um poliálcool e um diisocianato, além de outras espécies, reativas ou não, tais como agentes de extensão de cadeia ou de ligação cruzada, agentes de expansão (primários e/ou secundários), catalisadores, tenso-ativos, dentre outras espécies possíveis. Destes, os mais importantes são os diisocianatos e os polióis, os quais serão abordados a seguir.

2.1.1. Diisocianatos

Os diisocianatos utilizados para a síntese de poliuretanos podem ser aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos. Alguns isocianatos podem ser citados, como por exemplo, o diisocianato de 4,4' – difenilmetano (MDI), o 2,4 – 2,6-diisocianato de tolileno (TDI), o diisocianato de 1,6 – hexametileno (HDI), o diisocianato de 4,4'- dicianolhexilmetano (HMDI), diisocianato de isoforona (IPDI), etc. Diisocianatos aromáticos são mais reativos e também geram poliuretanos mais rígidos frente aos alifáticos e cicloalifáticos. Entretanto, sua estabilidade oxidativa e à radiação ultravioleta é menor [CHATTOPADHYAY, 2007]. As estruturas dos diisocianatos podem ser observadas na Figura 4.

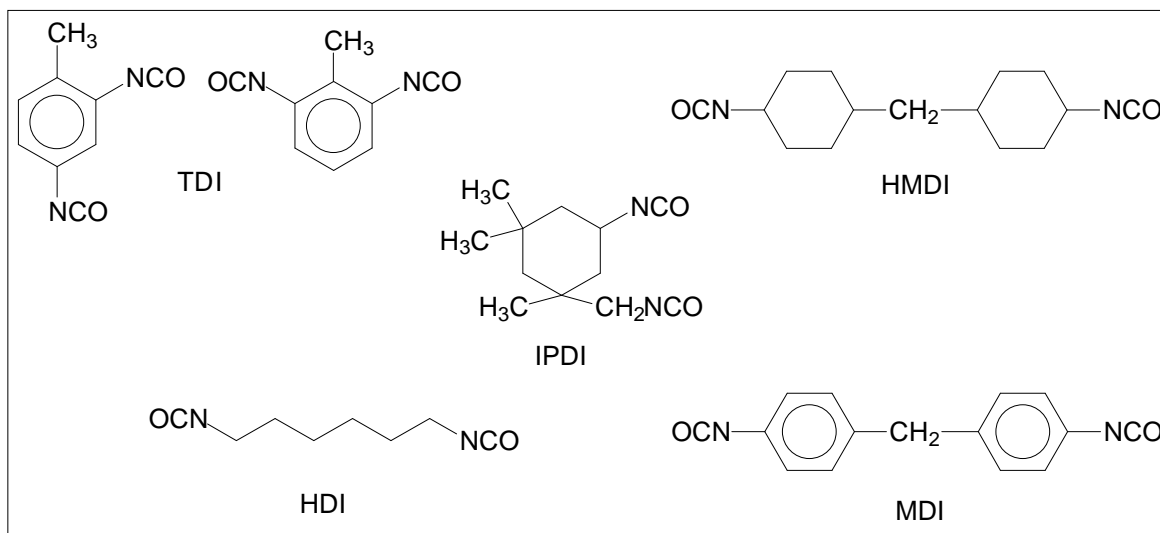


Figura 4 – Estruturas de alguns diisocianatos [FAZENDA, 2005].

É importante adequar a reatividade dos grupos funcionais dos diisocianatos frente às moléculas com átomos de hidrogênio reativos quando estes são utilizados. Entretanto, dependendo da localização deste grupo dentro da cadeia (grupo primário ou secundário), um possível impedimento estérico e um efeito do grupo substituinte, o qual é freqüente no caso de alguns diisocianatos ou uretano-isocianatos, é observado. Isto pode resultar em uma diminuição na reatividade do diisocianato, havendo a possibilidade do uso de catalisadores para aumentar a velocidade de reação [KRÓL, 2007].

2.1.2. Polióis

Particularmente os polióis, que representam os segmentos flexíveis, podem ser de base poliéter ou poliéster, ou ainda, polihidrocarbonetos, conforme representado a seguir, na Figura 5. Essencialmente, estes materiais são denominados polióis não porque são polihidroxilados e sim porque são polímeros de massa molar baixa (oligômeros) com pelo menos duas terminações hidroxila.

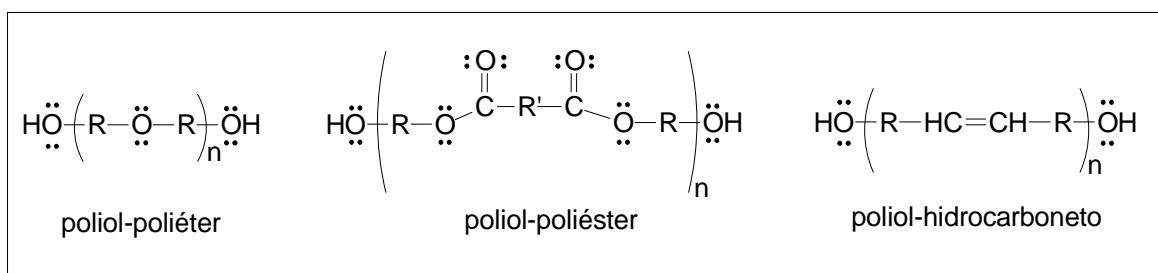


Figura 5 – Estruturas de polióis utilizados na obtenção de poliuretanos.

Polióis com massa molar baixa resultam em poliuretanos rígidos devido à alta concentração de grupos uretânicos, enquanto que polióis de massa molecular alta produzem cadeias poliméricas com poucas ligações uretânicas e mais flexíveis [CHATTOPADHYAY, 2007].

Estes polióis são quase que, em sua totalidade, de origem petroquímica. Desta forma, surge o interesse na descoberta de novos polióis que não sejam de fonte finita e que apresentem propriedades interessantes para a síntese de poliuretanos. Sob este aspecto, destacam-se os polióis derivados de fontes vegetais.

2.1.3. Óleos vegetais

Óleos vegetais são compostos de triglicerídeos, sendo designados como uma unidade glicerol esterificada com três ácidos graxos. Os comprimentos das cadeias mais comuns nestes ácidos graxos são de 18 a 20 átomos de carbono, as quais podem ser saturadas ou insaturadas. Quando insaturados, as duplas ligações estão localizadas, normalmente, nos carbonos 9, 12 ou 15 [FERRER, 2008]. A estrutura genérica de um triacilglicerol é representada na Figura 6 e a Tabela 1 mostra a composição de alguns óleos vegetais.

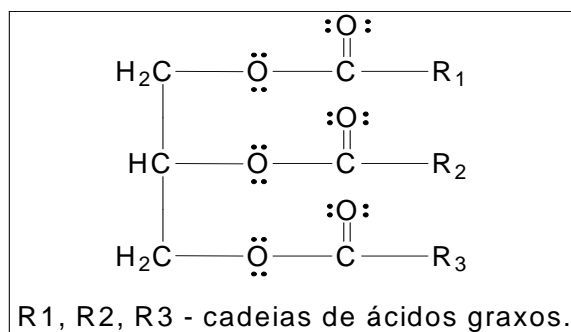


Figura 6 – Representação genérica de uma molécula de triacilglicerol.

Tabela 1 – Composição de alguns óleos vegetais.

	Mamona	Milho	Soja	Girassol	Nº de carbonos	Nº de duplas ligações
Ácido palmítico	1,5	12,5	11,5	7,0	16	0
Ácido esteárico	0,5	2,5	4,0	5,0	18	0
Ácido oléico	5,0	29,0	24,5	19,5	18	1
Ácido linoléico	4,0	55,0	53,0	67,5	18	2
Ácido linolênico	0,5	0,5	7,0	0,5	18	3
*Ácido ricinoléico	87,5	-----	-----	-----	18	1
Ácido araquídico	0,5	0,5	-----	-----	20	0
Ácido di-hidroxi esteárico	0,5	-----	-----	-----	18	0
Ácido mirístico	-----	-----	-----	0,5	14	0

* Possui uma hidroxila no carbono 12.

As duplas ligações presentes nestes óleos vegetais são freqüentemente sujeitas a algum tipo de reação para que, posteriormente, se possa obter um produto com aplicação diferenciada. Algumas reações comumente utilizadas para promover a modificação destes óleos vegetais podem ser citadas como, por exemplo, a epoxidação e a hidroformilação. Guo *et al.* promoveram a hidroformilação do óleo de soja e o produto desta reação foi reduzido a poliol por hidrogenação [GUO, 2002]. Óleos vegetais também podem ser epoxidados, seguidos de metanólise para formar um poliol de triglicerídeo com uma hidroxila secundária [GUO, 2004].

Outra reação que tem despertado um grande interesse para modificação de óleos vegetais é a ozonólise, sendo esta representada esquematicamente na Figura 7.

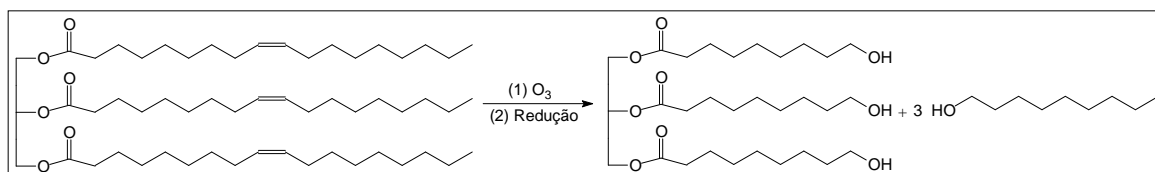


Figura 7 – Produtos resultantes da ozonólise da trioleína.

Sadowska *et al.* fizeram o monitoramento da reação de ozonólise de óleos vegetais e ácidos graxos, identificando os produtos formados e o tempo necessário para formação desses, por métodos espectroscópicos e cromatográficos [SADOWSKA, 2008]. Narine *et al.* sintetizaram um poliol a partir do óleo de canola através da reação de ozonólise e, posteriormente, realizou a síntese de espumas e elastômeros, analisando as propriedades mecânicas dos produtos obtidos [NARINE, 2007]. Petrovic *et al.* prepararam poliuretanos a partir de um poliol da trioleína, o qual foi obtido através da reação de ozonólise [PETROVIC, 2005].

Existem estudos relacionados à aplicação de polióis obtidos por ozonólise de alguns tipos de óleos vegetais na síntese de poliuretanos, principalmente na produção de espumas e elastômeros. Entretanto, não há publicação de trabalhos que demonstrem a aplicação, de tais polióis, na produção de revestimentos uretânicos, assunto do presente trabalho.

2.2. Aplicações

Os poliuretanos podem ser aplicados em diversos segmentos, desde espumas rígidas ou flexíveis até elastômeros, adesivos e revestimentos.

Narine *et al.* produziram espumas rígidas de poliuretano a partir de poliol produzido através da modificação do óleo de canola e de soja. Neste trabalho, os autores observaram diferentes propriedades compressivas para os materiais obtidos. Tais diferenças foram relacionadas às diferentes quantidades e posições dos grupos OH e à presença de cadeias saturadas nos materiais de partida [NARINE (b), 2007].

Harikrishnan *et al.* sintetizaram espumas de PU com nanofibras de carbono dispersas na massa polimérica. Foi detectado um aumento na condutividade térmica e na tendência retardante de chama no material obtido com uma pequena porcentagem de carga [HARIKRISHNAN, 2010].

Baron *et al.* reportaram a síntese e caracterização de adesivos de poliuretanos graftizados com poli(acrilato de n-butila), utilizando policaprolactona como extensor de cadeia. Neste estudo, foi observado que a formação de domínios cristalinos dentro da formulação do adesivo foi associada a um aumento nas propriedades adesivas e coesivas do material [BARON, 2009]. García-Pacios *et al.* prepararam dispersões aquosas de poliuretanos derivados de policarbonato diol, com possibilidade de aplicação como adesivo. Neste trabalho foi constatado que, com o aumento da proporção NCO/OH, houve um aumento na distribuição granulométrica e polidispersividade do material [GARCÍA-PACIOS, 2010].

Na área de revestimentos, Mishra *et al.* sintetizaram uma série de poliuretanos-uréia-imida por uma sistemática reação em três etapas, nas quais os autores puderam observar uma dependência da separação de fases dos produtos com a natureza do extensor de cadeia [MISHRA, 2006].

Há, também, estudos sobre a síntese de poliuretanos para aplicação como tecido ósseo. Bil *et al.* observaram que existe uma proporção ideal entre segmentos rígidos e flexíveis para cultura de células humanas osteogênicas [BIL, 2010].

2.4. Revestimentos de poliuretano

A indústria de revestimentos começou a produzir poliuretanos após a Segunda Guerra Mundial quando, na Alemanha, foram obtidos os primeiros óleos vegetais modificados com isocianatos.

Em muitos casos, a formação do poliuretano para aplicação como revestimento, ocorre durante a preparação da resina correspondente, como no caso do uso de resinas alquídicas uretanizadas, óleos uretanizados, etc. Neste caso, os grupos isocianato, não existindo na resina, não participam na cura final e os revestimentos correspondentes são mono componente. Quando o grupo isocianato está presente no sistema de resinas e participa no processo de cura do revestimento, isto é, na obtenção de uma estrutura tridimensional, revestimentos uretânicos são obtidos e podem ser apresentados na forma de mono ou bi componentes. Os revestimentos uretânicos mono componente são caracterizados por isocianatos e polióis estarem no mesmo recipiente antes da aplicação, enquanto os bicomponentes tem estes dois componentes em recipientes separados, sendo misturados poucos instantes antes da aplicação [FAZENDA, 2005].

A ASTM D16, norma padrão para tintas, vernizes, lacas e produtos relacionados, classifica os revestimentos uretânicos em 6 tipos, com base no mecanismo e no produto de reação: tipo 1 – mono componente pré-reagido; tipo 2 – mono componente de cura com a umidade; tipo 3 – mono componente bloqueado; tipo 4 – bi componente catalisado; tipo 5 – bi componente, sendo um componente, o poliol; e tipo 6 – mono componente com grupos isocianatos não reativos [GARDNER, 1996].

O revestimento de poliuretano mono componente de cura com a umidade do ar é uma tecnologia viável para a síntese de revestimentos e possui algumas vantagens: a primeira é que este tipo de revestimento pode ser sintetizado em uma mistura única e sua aplicação é mais fácil do que os sistemas bi componentes. A segunda vantagem está no uso, em menor quantidade, de compostos orgânicos voláteis, já que, nestes sistemas, o reagente principal para finalização do processo de cura do revestimento é a água. E finalmente, comparando este sistema de cura com a umidade do ar com o de bi componentes, o primeiro possui melhor adesão, resistência à abrasão, estabilidade térmica, resistência química e alta tolerância à umidade [CHATTOPADHYAY, 2005].

Dentro deste contexto, este trabalho aborda a síntese de um revestimento poliuretânico de cura com a umidade utilizando, como uma das matérias primas, um poliol obtido da modificação química por ozonólise do óleo de milho. Este trabalho torna-se interessante pelo fato de haver poucos estudos com poliuretanos cuja composição se baseia em óleo vegetal modificado por ozonólise. Além disso, não há nenhum relato na literatura do uso de um poliol desta natureza na síntese de revestimentos de cura com a umidade.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Sintetizar revestimentos à base de resina poliuretânica utilizando diferentes diisocianatos e polióis de origem petroquímica e de fonte renovável.

3.2. Objetivos específicos

Proceder a modificação química do óleo de milho mediante o emprego de uma reação de ozonólise seguido de redução, caracterizando os produtos obtidos.

Preparar revestimentos mono componente de cura com a umidade do ar à base de PU utilizando diisocianatos aromáticos, e poliol de fonte petroquímica ou proveniente do óleo de milho modificado.

Caracterizar os revestimentos desenvolvidos e avaliar as suas propriedades térmicas, além do tempo de cura quando aplicado em superfície de madeira.

4. Parte experimental

4.1. Materiais

1,4 – butanodiol, grau de pureza = 99,3% (Vetec)
Borohidreto de sódio (NaBH_4) (Vetec)
Ciclohexano P.A. (Vetec)
Clorofórmio deuterado (CDCl_3) (1%(v/v)TMS) (Aldrich)
Diclorometano P.A. (Synth)
Diisocianato de difenilmetano (MDI) (Procedência desconhecida)
Diisocianato de tolileno (TDI), mistura 80:20 dos isômeros 2,4 e 2,6 (Hilax)
Etanol P.A. (Impex)
Éter etílico (Synth)
Glicerol P.A., Grau de pureza = 99.5% (Synth)
Metil-etil-cetona, grau de pureza = 98% (Synth)
n-butanol (Synth)
Óleo de milho refinado (Corn Products); $\text{MM} = 850 \text{ g mol}^{-1}$
Polipropileno glicol (PPG) $\text{MM}=1000 \text{ g mol}^{-1}$ (Arch)
Solução de Wijs (Iodo-Cloro) (Vetec)
Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), Grau de pureza=99% (Vetec)
Tetrahidrofurano grau espectroscópico (Vetec)
Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$), Grau de pureza=99% (Vetec)

O óleo de milho foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. O polipropileno glicol, o 1,4-butanodiol e o glicerol foram previamente secos sob pressão reduzida. O diisocianato de tolileno, mistura 80:20 dos isômeros 2,4 e 2,6 (TDI-Hilax) foi destilado sob pressão reduzida a 110°C . Os demais materiais foram empregados sem qualquer tratamento prévio.

4.1. Métodos

4.1.1. Ozonólise do óleo de milho

A reação de ozonólise foi conduzida segundo procedimento descrito na literatura, com modificações [NARINE, 2007]. Em um balão de três bocas de 1 L de capacidade, foi adicionado 400 mL de óleo de milho refinado. Em uma das bocas foi adaptada a entrada de ozônio através de um tubo e, em outra, a saída, também através de um tubo. O ozônio foi produzido em um gerador OZONIC®, com um fluxo de oxigênio de 10 L min^{-1} . A ozonólise foi realizada por 20 ou 40 horas, entre 0 e 5°C , sendo a agitação produzida pelo próprio borbulhamento do ozônio no óleo. Ao término da reação foi adicionado

diclorometano ao óleo ozonizado (OMO) para diminuição da viscosidade e, posteriormente, foi adicionado sulfato de sódio anidro. O produto foi filtrado, rotaevaporado e armazenado para posterior etapa de redução.

4.1.2. Redução do óleo de milho ozonizado

Em um balão de fundo redondo de 500 mL, foi adicionado 100 g do OMO (de 20 ou de 40 horas) e 200 mL de etanol. O sistema foi adaptado a um banho de gelo e mantido sob agitação magnética. À mistura, foi adicionada, de forma lenta, borohidreto de sódio com proporção de 1 mol de borohidreto de sódio para 1 peso equivalente de OMO e a reação ocorreu por 180 minutos. Ao término da reação, foi gotejada uma solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio até pH neutro, e, desta forma, foi obtido o óleo de milho reduzido (OMR). Em seguida, o produto foi lavado com água destilada e foram realizadas extrações múltiplas com éter etílico. À fase orgânica foi, então, adicionado sulfato de sódio anidro. O produto foi filtrado, rotaevaporado e assim foi obtido o polioli a partir do óleo de milho (OMRFO 20H ou 40H).

4.1.3. Síntese do revestimento uretânico com polioli petroquímico

A síntese dos revestimentos de base uretânica foi realizada pelo método “one shot”, em que todos os reagentes foram adicionados simultaneamente. Em um balão de duas bocas de 100 mL, foi adicionado 5 g (5 mmol) de polipropileno glicol; 0,23 g (2,5 mmol) de 1,4 – butanodiol; 0,46 g (5 mmol) de glicerina e 2 mL de metil-etil-cetona. Ao balão foi adaptado um condensador de refluxo, e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 5 minutos para homogeneização. Este balão foi imerso em banho de óleo a 60°C. Posteriormente, foi adicionado 2,5 mL (17,5 mmol) de TDI [ou 4,49 g (17,9 mmol) de MDI] e a reação ocorreu por aproximadamente 2 horas a 60°C, sob agitação e atmosfera de nitrogênio. Ao término da reação, o sistema foi submetido ao vácuo por 10 minutos para retirada do ar. Em seguida, o produto foi vertido em um molde metálico, com desmoldante, e submetido à cura em temperatura ambiente. A proporção NCO/OH igual a 1,2 foi estabelecida em todas as sínteses.

4.1.4. Síntese do revestimento uretânico com polioli a partir do óleo modificado

Esta síntese foi realizada da mesma forma que a anterior substituindo o polioli petroquímico pelo polioli de origem vegetal. A massa de óleo foi determinada a partir do equivalente de OH do PPG, mantendo, desta forma, o mesmo valor de equivalente de OH empregado na síntese anterior. Foram realizadas sínteses com a adição do extensor de cadeia (BDO), na presença ou na ausência do agente de reticulação (GLI) e, também,

empregando misturas entre OMRFO 20H e PPG em diferentes proporções (80/20; 60/40; 40/60 e 20/80).

4.1.5. Síntese dos padrões de segmentos rígidos

Foram sintetizados diferentes segmentos rígidos utilizando TDI ou MDI, BDO e/ou GLI, mantendo a proporção NCO/OH igual a 1,2. Os reagentes foram adicionados em um béquer e submetidos à agitação manual. Com o aumento da viscosidade, o produto foi vertido em molde de papel alumínio e mantido a temperatura e umidade ambiente para cura.

4.1.6. Técnicas de caracterização

4.1.6.1. Caracterização dos produtos de origem vegetal

4.1.6.1.1. Determinação do índice de iodo do óleo de milho puro e ozonizado

A determinação foi realizada conforme a norma AOCS para óleos e ácidos graxos [AOCS, 1997]. Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionadas massas aproximadas de 0,26 g da amostra de óleo (OM, OMO 20H ou OMO 40H). Em seguida, foi adicionado 20 mL de ciclohexano. A esta mistura, foram adicionados 25 mL da solução de Wijs e, imediatamente após a adição, o recipiente foi tampado e armazenado em ambiente escuro por 1 hora. A amostra foi removida da estocagem e, a essa, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de KI 15% (m/v) e 100 mL de água destilada. Esta mistura foi titulada com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0996 mol L⁻¹, previamente padronizada com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, adicionando o titulante gradualmente sob agitação magnética. A mistura permaneceu sob agitação até o desaparecimento da cor amarela. Neste momento, foi adicionado 1-2 mL de solução de amido 5 g L⁻¹ e a titulação continuou até o desaparecimento da cor azul. Foi conduzida, simultaneamente, a determinação do branco. As amostras foram analisadas em triplicata.

O índice de iodo das amostras foi calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(B - S) \times N \times 12,69}{\text{massa da amostra (g)}}$$

sendo:

B = volume de titulante utilizado para o branco (mL)

S = volume de titulante utilizado para a amostra (mL)

N = normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol L⁻¹)

4.1.6.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de óleo e de óleo modificado foram caracterizadas por IVTF utilizando o equipamento Excalibur Series FTS 3500 GX (Bio-Rad Laboratories), na faixa espectral de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ com 32 varreduras por minuto e resolução de 2 cm^{-1} . A técnica utilizada foi a aplicação da amostra líquida sobre um cristal de KBr.

4.1.6.1.3. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e HSQC (RMN)

A caracterização do óleo de milho puro e das amostras modificadas foi realizada em um equipamento Bruker DPX 200 operando a 200 MHz para hidrogênio e 50 MHz para carbono. A amostra de OMRFO 20H foi submetida à análise por HSQC no espectrômetro Bruker Avance 400. As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado, com 1% de TMS como referência interna.

4.1.6.1.4. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel das amostras de OMR e do OMRFO foi realizada utilizando um equipamento Shimadzu LC10AD, providos de um detector de rede de fotodiodos SDP-M10A-VP ajustado no comprimento de onda de 240 nm. Foram empregadas quatro colunas TSK Gel ($7,8 \times 300\text{ nm}$) em série, cujos limites de exclusão correspondem a 4×10^7 (TSK 6000 HXL), 4×10^5 (TSK 4000 HXL), 6×10^4 (TSK 3000 HXL) e 1×10^3 (TSK 1000 HXL) unidades de massa atômica, respectivamente. As análises foram realizadas a 45°C tendo THF como fase móvel, uma vazão de $1,0\text{ mL min}^{-1}$.

4.1.6.1.5. Determinação do índice de hidroxila das amostras de óleo de milho reduzido

O índice de hidroxila foi determinado seguindo o método ASTM D 1957 – 86, com algumas adaptações [ASTM, 1995]. Em três tubos de ensaio distintos foram adicionados, aproximadamente, 2,0 g da amostra de OMR ou de OMRFO 20H ou 40H, seguido da adição de 5 mL de uma solução, previamente preparada, de piridina-anidrido acético (3:1). Em um frasco vazio, foi adicionado 5 mL desta mesma solução para ser usado como branco. Em outro tubo, foi adicionado entre 0,9 e 1,1 g das amostras para determinação do valor ácido seguido da adição de 10 mL de piridina. Os tubos foram fechados e mantidos em banho a 100°C durante 60 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL de água destilada em cada um dos tubos e mantidos sob aquecimento por mais 10 minutos. Os tubos foram retirados do banho e resfriados à temperatura ambiente. Foram adicionados 25 mL de álcool n-butilico e 1 mL de solução

etanólica de fenolftaleína em cada um dos tubos. Finalmente todas as amostras foram tituladas com solução alcoólica de KOH 0,5 mol L⁻¹ até o surgimento de uma cor rosa.

O índice de hidroxila das amostras foi calculado a partir da formula:

$$\text{Índice de hidroxila} = \frac{B + (S \times A / C) - V \times N \times 56,1}{S}$$

Em que:

A = volume de solução de KOH utilizado na titulação do valor ácido (mL);

B = volume de solução de KOH utilizado na titulação do branco (mL);

C = massa da amostra utilizada no valor ácido (g);

V = volume de solução de KOH utilizado na titulação da espécie acetilada (mL);

S = massa da amostra utilizada para acetilação (g).

4.1.6.1.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica dos materiais utilizados neste trabalho (óleo vegetal puro, óleo vegetal ozonizado e reduzido) foi realizada através de calorimetria exploratória diferencial. Para esta avaliação, foi utilizado o calorímetro DSC 200 F3 MAIA da marca Netzsch®, em atmosfera de N₂, com fluxo de gás de 50 mL min⁻¹. As amostras de óleo foram pesadas (~10 mg), acondicionadas dentro de cápsulas circulares de alumínio as quais foram, em seguida, seladas. Cada amostra encapsulada foi introduzida, separadamente, na célula calorimétrica e, primeiramente, foi resfriada até -50 °C e depois aquecida a uma velocidade constante de 10 °C min⁻¹, até 90 °C. Após isoterma de 2 minutos, as amostras foram resfriadas até -80 °C e novamente aquecidas até 90 °C. A última corrida foi registrada.

4.1.6.1.7. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando, como equipamento, uma balança termogravimétrica da marca NETZSCH, modelo TG – 209. A análise seguiu a norma ASTM E 1131: *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, USA, 1993*, a uma faixa de temperatura de 20 a 600°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, em atmosfera inerte (N₂).

4.1.6.2. Caracterização dos materiais uretânicos

4.1.6.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

4.1.6.2.1.1. Revestimentos pré cura

Depois de realizada a síntese dos revestimentos à base de PU, uma alíquota foi retirada para ser analisada por IVTF. O equipamento utilizado foi o Excalibur Series FTS 3500 GX (Bio-Rad Laboratories), na faixa espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ com 32 varreduras por minuto e resolução de 2 cm^{-1} . A técnica utilizada foi a formação de filme líquido sobre um cristal de KBr.

4.1.6.2.1.2. Revestimentos pós cura

As condições e o equipamento utilizado foram os mesmos já mencionados no item 4.2.6.2.1.1. A técnica utilizada para a análise dos polímeros foi a refletância total atenuada (RTA) sobre as amostras de revestimento sólidas.

4.1.6.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para os materiais uretânicos, foi empregado o seguinte tratamento: as amostras foram cortadas, pesadas ($\sim 10\text{ mg}$) e acondicionadas nos cadinhos de alumínio os quais foram selados. As amostras foram resfriadas até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, posteriormente, aquecidas até 200°C . Após isoterma de 2 minutos, as amostras foram até $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e novamente aquecidas até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apenas a última corrida foi registrada.

Para os segmentos rígidos, os materiais foram aquecidos até 160°C . Após isoterma de 2 minutos, as amostras foram resfriadas a temperatura de 25°C , e novamente aquecidas a 160°C . A segunda corrida foi registrada.

4.1.6.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais uretânicos foi a mesma realizada para as amostras de óleo, seguindo a mesma norma, faixa de temperatura e taxa de aquecimento, conforme relatado no item 4.2.6.1.7.

4.1.6.2.4. Análise dinâmico – mecânica (DMA)

A análise foi realizada utilizando um analisador dinâmico-mecânico Netzsch, modelo 242, em módulo de tração, com frequência de 1 Hz , faixa de temperatura de -80 a 100°C , taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com o forno em atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .

4.1.6.2.5. Avaliação do tempo de cura dos revestimentos

O tempo de cura ao toque e o tempo de cura para manuseio de algumas composições dos revestimentos uretânicos foram avaliados quando aplicados em superfície de madeira (jatobá - *Hymenaea sp.*) seguindo a norma ASTM D 1640 – 03, com algumas adaptações.

Os revestimentos foram aplicados na madeira com dimensão delimitada de 11 cm x 8 cm, utilizando um pincel. A temperatura e a umidade do ar não foram monitoradas, sendo utilizadas as condições ambiente.

5. Resultados e Discussão

5.1. Modificação do óleo vegetal

5.1.1. Ozonólise

Na Figura 8 pode ser observada a reação de ozonólise, seguido de redução, do óleo de milho e alguns dos possíveis produtos formados, sendo o produto de maior massa molar o de interesse para aplicação como poliol.

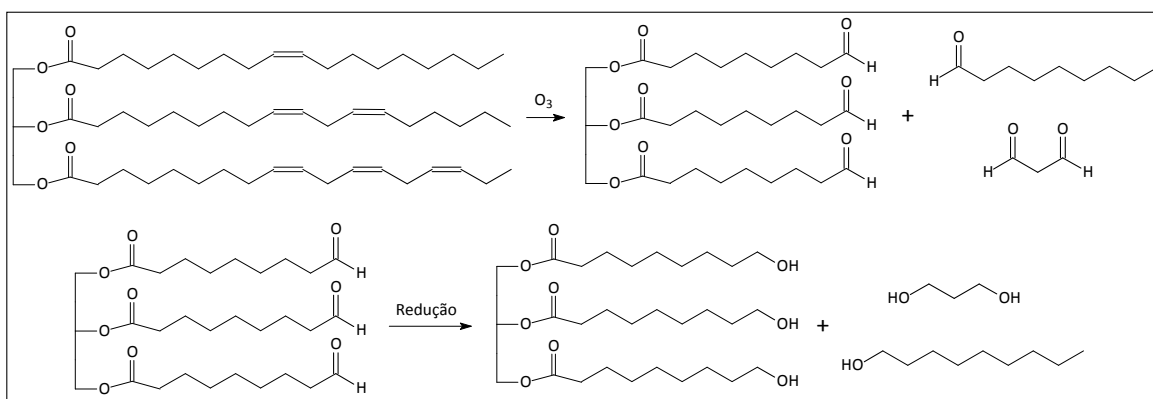


Figura 8 – Alguns dos produtos resultantes da modificação do óleo de milho.

O índice de iodo do óleo de milho, recomendado pela AOCS (American Oil Chemists' Society), deve estar entre 118 e 128 mg de I_2 por 1 g de óleo. Este índice determinado para o óleo de milho utilizado neste trabalho apresentou um valor de $123,3 \pm 2,9$ mg de I_2 por 1 g de óleo. Após a reação de ozonólise, os índices de iodo das amostras de OMO 20H e OMO 40H foram determinados e apresentaram valores de $59,6 \pm 3,1$ e $13,2 \pm 1,9$ mg de I_2 por 1 g de óleo, respectivamente. Estes resultados sugerem que houve quebra parcial das insaturações do óleo de milho. Para confirmação desta informação, as amostras foram caracterizadas por FTIR e por RMN de 1H e de ^{13}C .

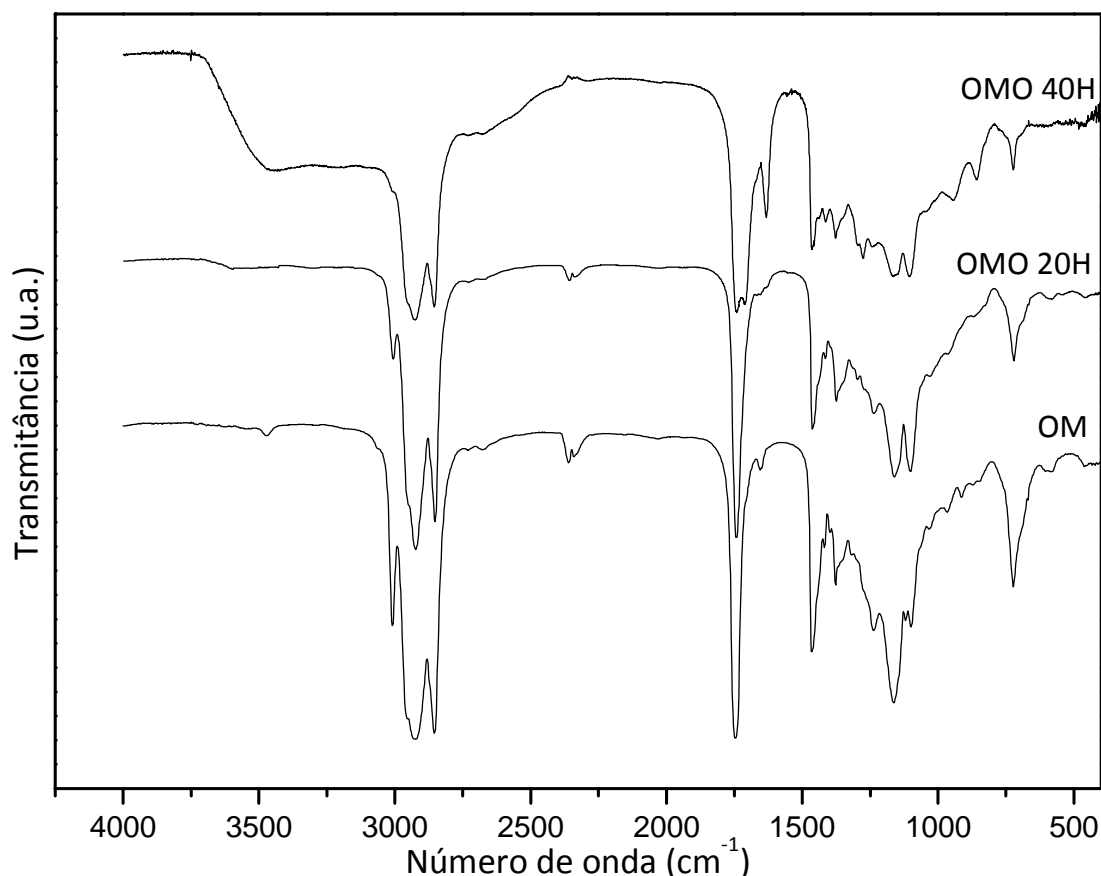


Figura 9 – Espectros de FTIR das amostras de OM e OMO.

Pode ser observada, no espectro obtido por FTIR da amostra de OM, a presença de duas bandas referentes aos carbonos olefínicos presentes nos triacilgliceróis, em 3010 cm^{-1} e em 1650 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao estiramento $=\text{CH}$ e $\text{C}=\text{C}$, respectivamente [NARINE (c), 2007; MONTEAVARO, 2005]. Após a etapa de ozonólise, pode ser observado (de forma mais clara no espectro da amostra de OMO 20H) que há uma diminuição da banda em 3010 cm^{-1} em relação a uma banda de referência como, por exemplo, a banda em aproximadamente em 1743 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da carbonila do triacilglicerol, quando comparado ao espectro da amostra de OM. A partir destes resultados pode ser sugerido, novamente, que houve a quebra parcial das insaturações do óleo de milho.

Na sequência, as amostras de OM, OMO 20H e OMO 40H foram avaliadas por RMN de ^1H e de ^{13}C , cujos espectros são mostrados nas Figuras 9, 10, 11, 13 e 14.

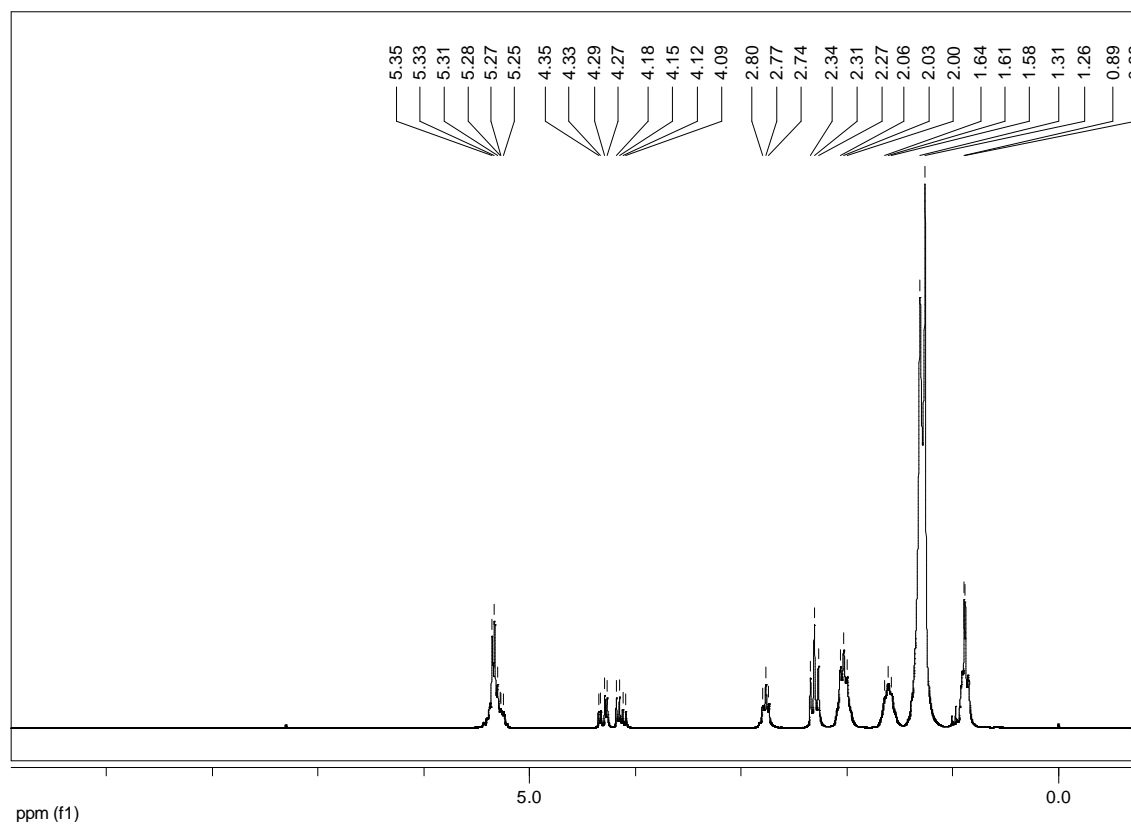


Figura 10 – Espectro de RMN de ^1H para a amostra de OM.

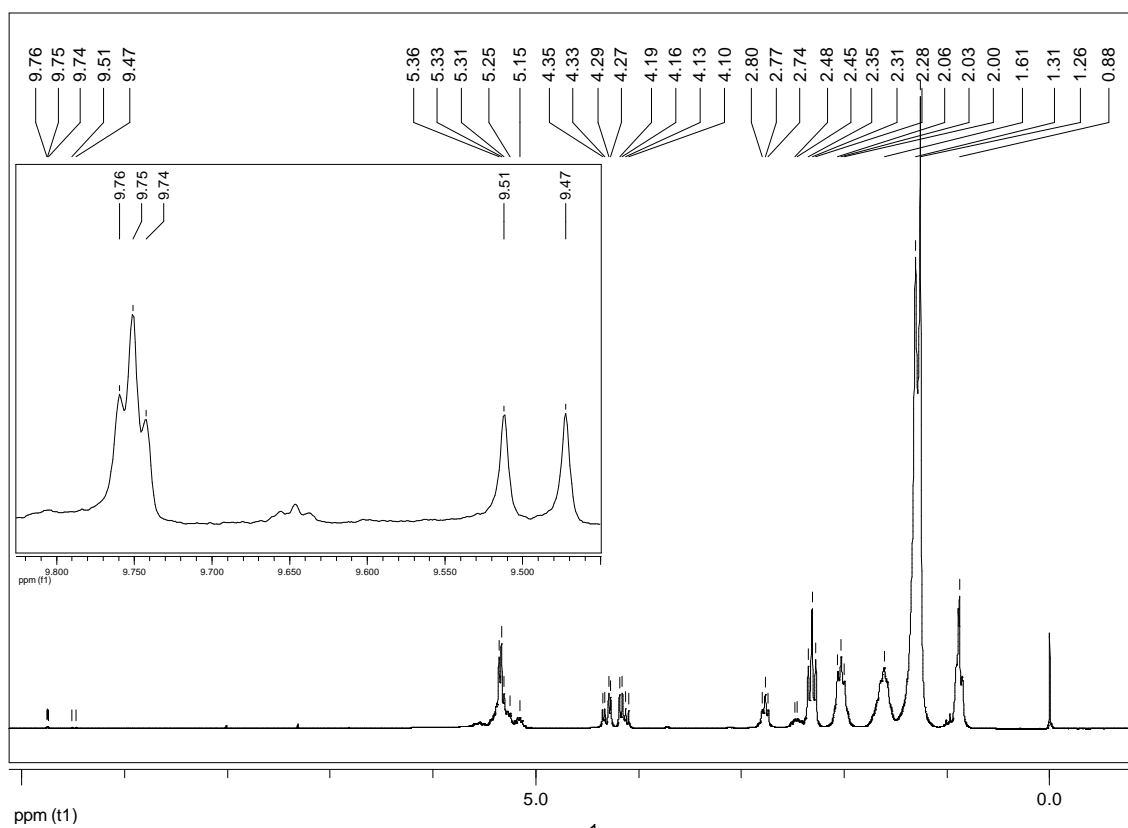


Figura 11 – Espectro de RMN de ^1H para a amostra de OMO 20H.

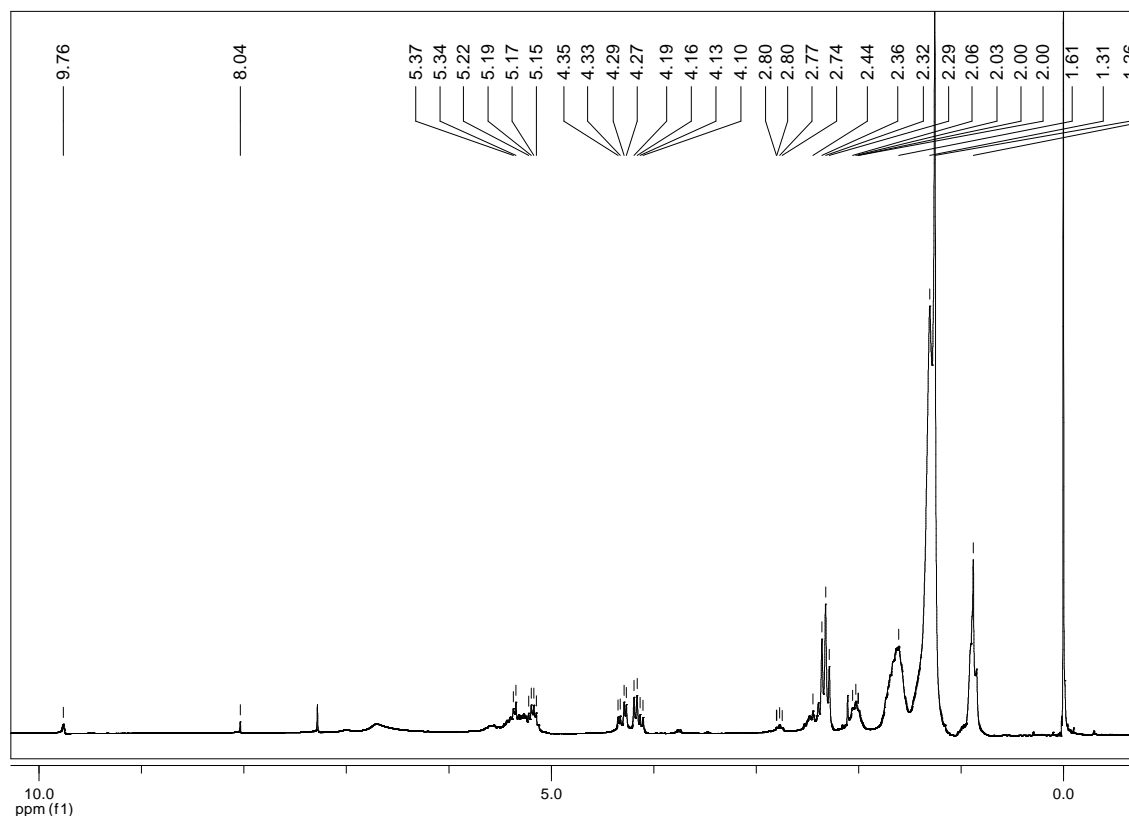


Figura 12 – Espectro de RMN de ^1H para a amostra de OMO 40H.

Na Tabela 2 estão dispostos os deslocamentos químicos de RMN de ^1H e de ^{13}C , juntamente com a atribuição dos grupos funcionais e multiplicidades referentes a tais deslocamentos, das amostras de OM e de OMO 20H. A Figura 12 mostra a estrutura de um possível produto da ozonólise e assinalamentos referentes à Tabela 2. Os deslocamentos químicos da amostra de OMO 40H não estão dispostos na Tabela, pois esses são praticamente os mesmos da amostra de OMO 20H, diferenciando-se apenas na intensidade de alguns sinais em relação a outros de referência.

Tabela 2 – Deslocamentos químicos de ^1H e de ^{13}C e atribuições de grupos funcionais das amostras de OM e OMO 20H.

	OM		OMO 20H		Grupo funcional e multiplicidade
	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	
1			9,76 – 9,47	202,7 – 202,4	RCHO ; <i>t</i>
2		172,8 – 172,4		173,6 – 172,8	COOR
3	5,35 – 5,33	129,9 – 127,7	5,36 – 5,31	134,1 – 127,9	HC=CH ; <i>t</i>
4			5,15	104,3 – 103,5	* 1,2,4 – trioxolano; <i>t</i>
5	5,28 – 5,25	68,7	5,25	68,9	RCOOCH ; <i>m</i>
6	4,35 – 4,09	61,8	4,35 – 4,10	62,14	RCOOCH_2 ; <i>d</i>
7	2,80 – 2,74	25,4 – 24,6	2,80 – 2,74	25,6 – 24,9	$\text{HC=CH-CH}_2\text{-CH=CH}$; <i>t</i>
8			2,48 – 2,45	43,8	RCH_2CHO ; <i>q</i>
9	2,34 – 2,27	33,8	2,35 – 2,28	34,2 – 34,0	$\text{RCOO-CH}_2\text{R}'$; <i>t</i>
10	2,06 – 2,00	27,0	2,06 – 2,00	27,2	$\text{CH}_2\text{-HC=CH-CH}_2$; <i>q</i>
11	1,64 – 1,58	22,5 – 22,4	1,61	22,7	$\text{RCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{R}'$; <i>m</i>
12	1,31 – 1,26	31,7 – 28,9	1,31 – 1,26	31,9 – 29,1	CH_2 ; <i>m</i>
13	0,89 – 0,88	13,9	0,88	14,1	CH_3 ; <i>t</i>

* Intermediário da reação de ozonólise.

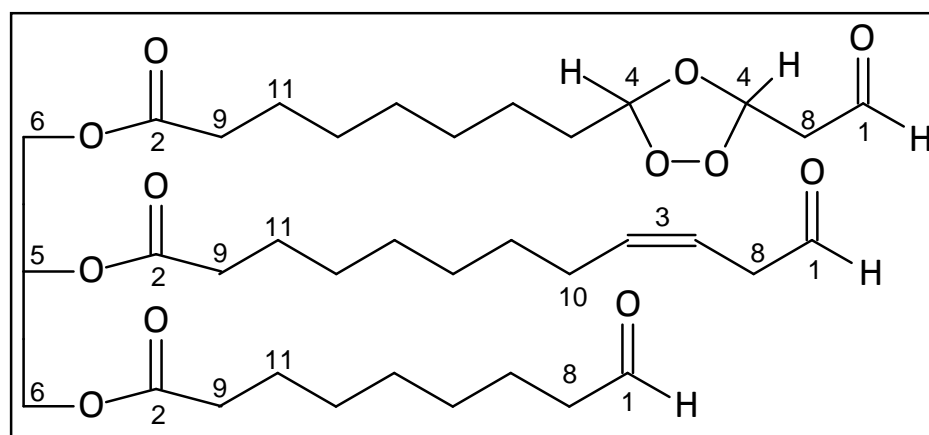


Figura 13 – Estrutura de um dos possíveis produtos da ozonólise e assinalamentos referentes à Tabela 2.

Ao comparar os espectros e os valores de deslocamentos químicos de ^1H e de ^{13}C , é possível observar sinais característicos de triacilgliceróis entre as amostras de OM, OMO 20H e OMO 40H. Contudo, nos espectros de ^1H das amostras de OMO 20 e 40H, foi observado o surgimento de um sinal em aproximadamente 2,4 ppm, o qual é atribuído ao hidrogênio metilênico α -carbonila de aldeído, e sinais entre 9,7 e 9,4 ppm, os quais são atribuídos aos hidrogênios de grupos aldeído. No espectro de RMN de ^{13}C

do OMO 20H, os sinais referentes ao carbono α -carbonila e a carbonila de aldeído foram observados em torno de 43,8 e entre 202,7 e 202,4 ppm, respectivamente, como é destacado na Figura 14 [SADOWSKA, 2008].

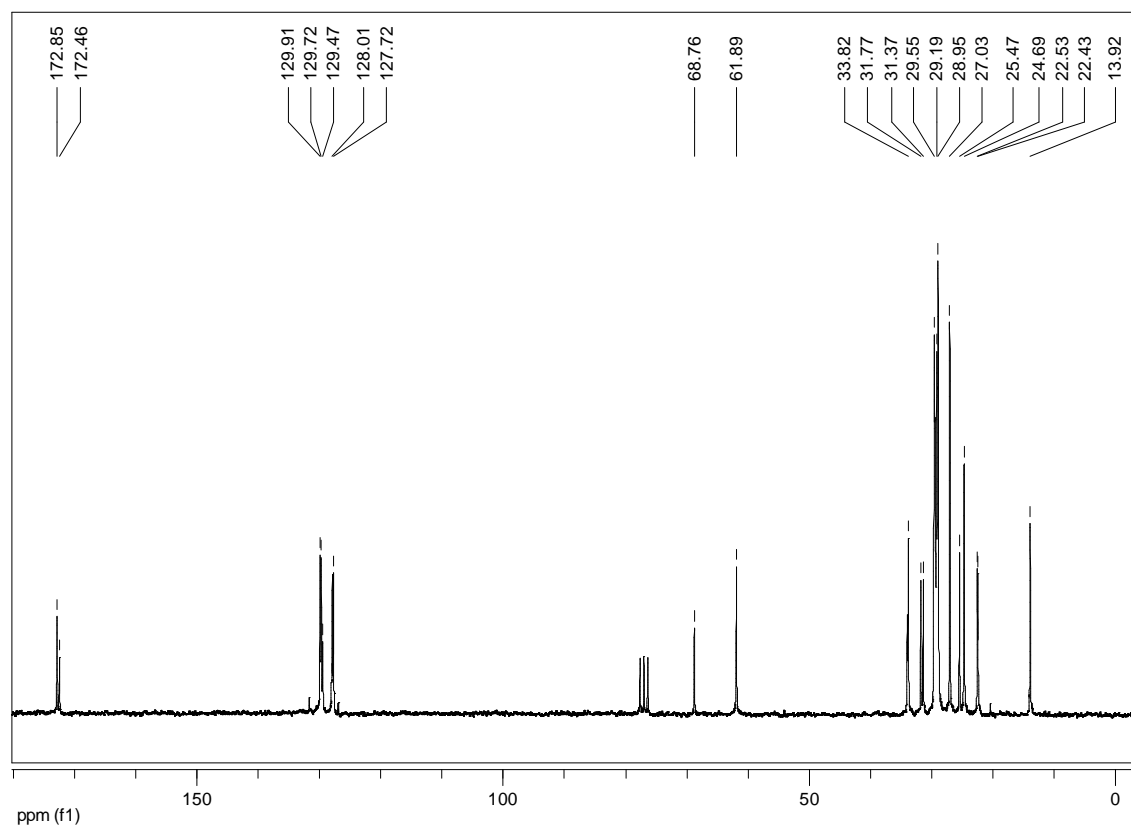


Figura 14 – Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OM.

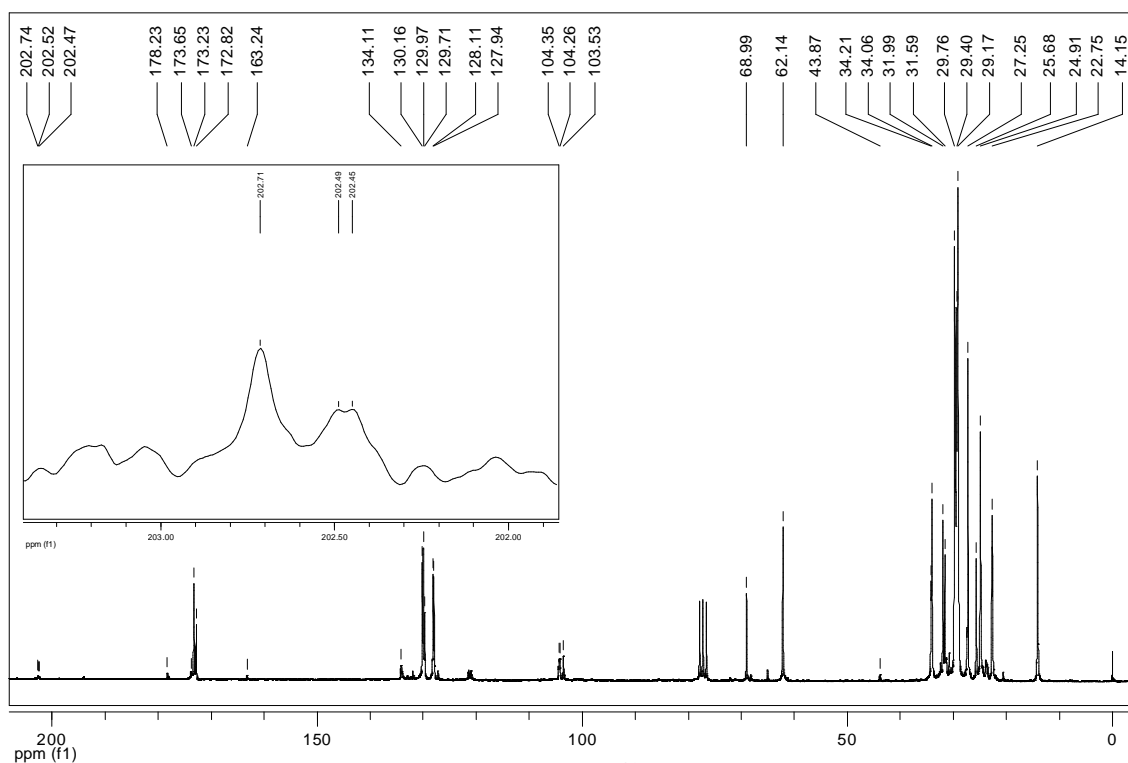


Figura 15 – Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMO 20H.

Pode ser observado, também, nos espectros de RMN de ^1H , das Figuras 10 e 11, e de ^{13}C , da Figura 14, sinais em torno de 5,15 ppm e entre 104,3 e 103,5 ppm, os quais são atribuídos aos hidrogênios carbinólicos do anel de 1,2,4 – trioxolano e aos carbonos deste anel, respectivamente [SEGA, 2010]. Isto sugere que a reação de ozonólise segue o mecanismo de Criegee, conforme ilustrado na Figura 15.

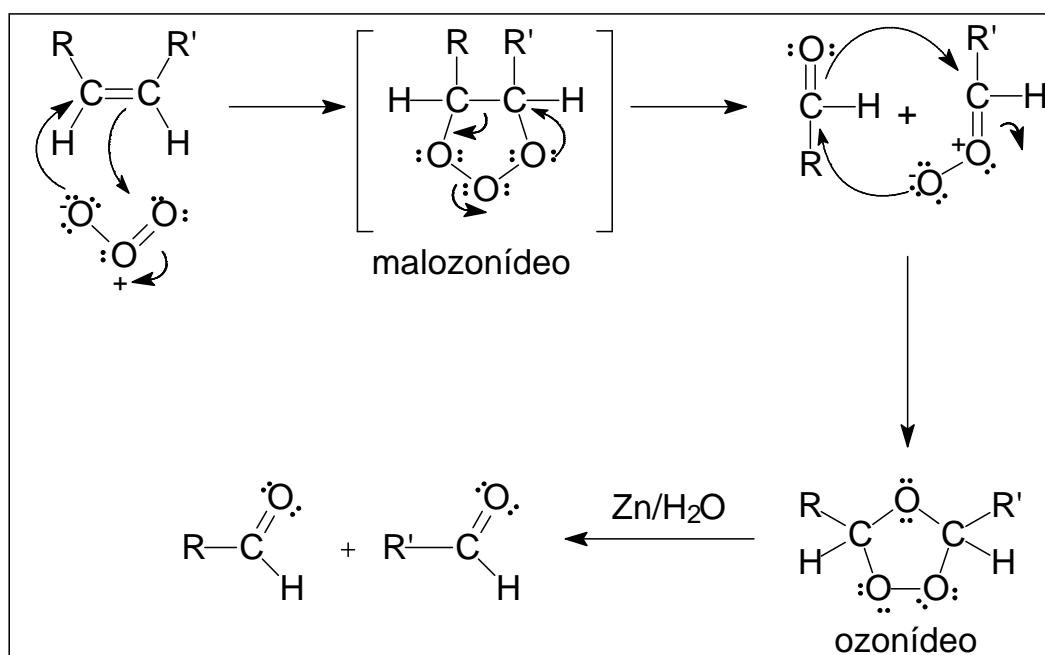


Figura 16 – Mecanismo genérico da reação de ozonólise de um alqueno [SOLOMONS, 2001].

Na reação de ozonólise, o ozônio reage com a insaturação para formar intermediários chamados molozonídeos, que são instáveis, e rearranjam-se espontaneamente formando ozonídeos (anel 1,2,4 – trioxolano), os quais foram detectados nos espectros de RMN [SOLOMONS, 2001].

Foram observados, nos espectros de ^1H do OMO 20 e 40H (Figuras 10 e 11) e no espectro de ^{13}C do OMO 20H (Figura 14), sinais que confirmam que nem todas as insaturações reagiram, como, por exemplo, os sinais entre 5,36 e 5,31 ppm, atribuídos aos hidrogênios olefínicos, no espectro de ^1H ; e os sinais entre 134,1 e 127,9 ppm, atribuídos aos carbonos sp^2 , no espectro ^{13}C . As Figuras 16, 17 e 18 mostram os espectros expandidos da região dos hidrogênios olefínicos das amostras de OM, OMO 20H e OMO 40H, respectivamente.

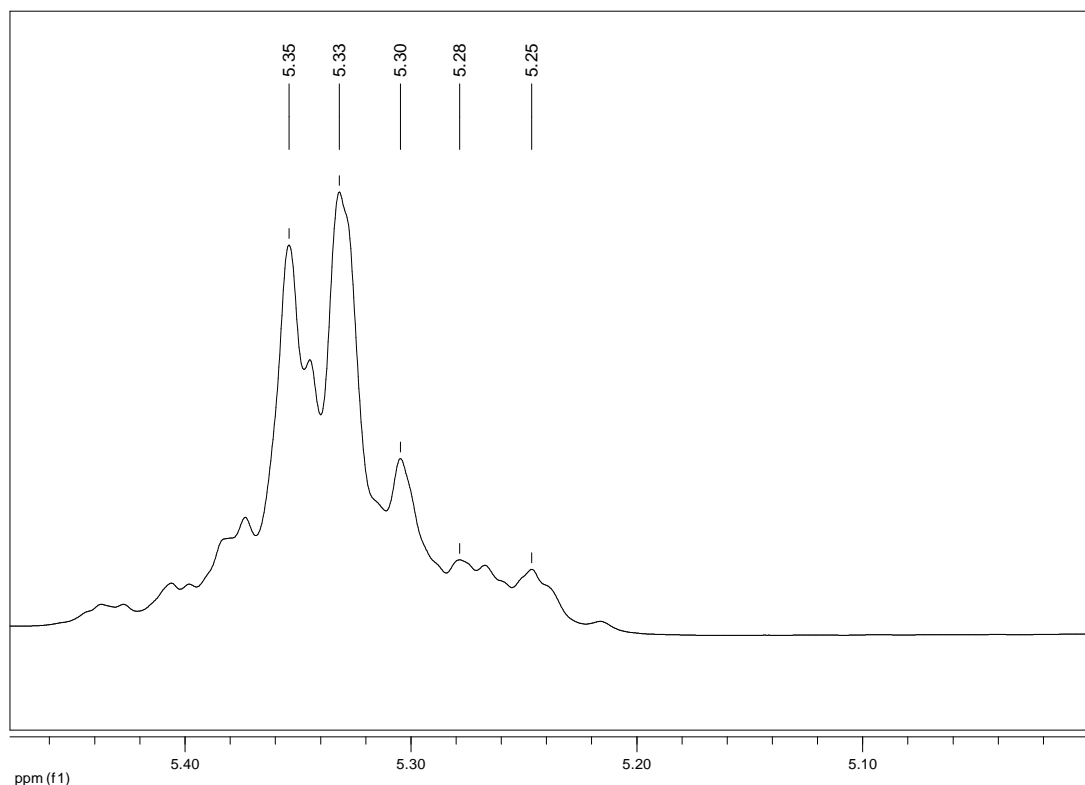


Figura 17 – Espectro de ^1H expandido na região entre 5,5 a 5,0 ppm da amostra de OM.

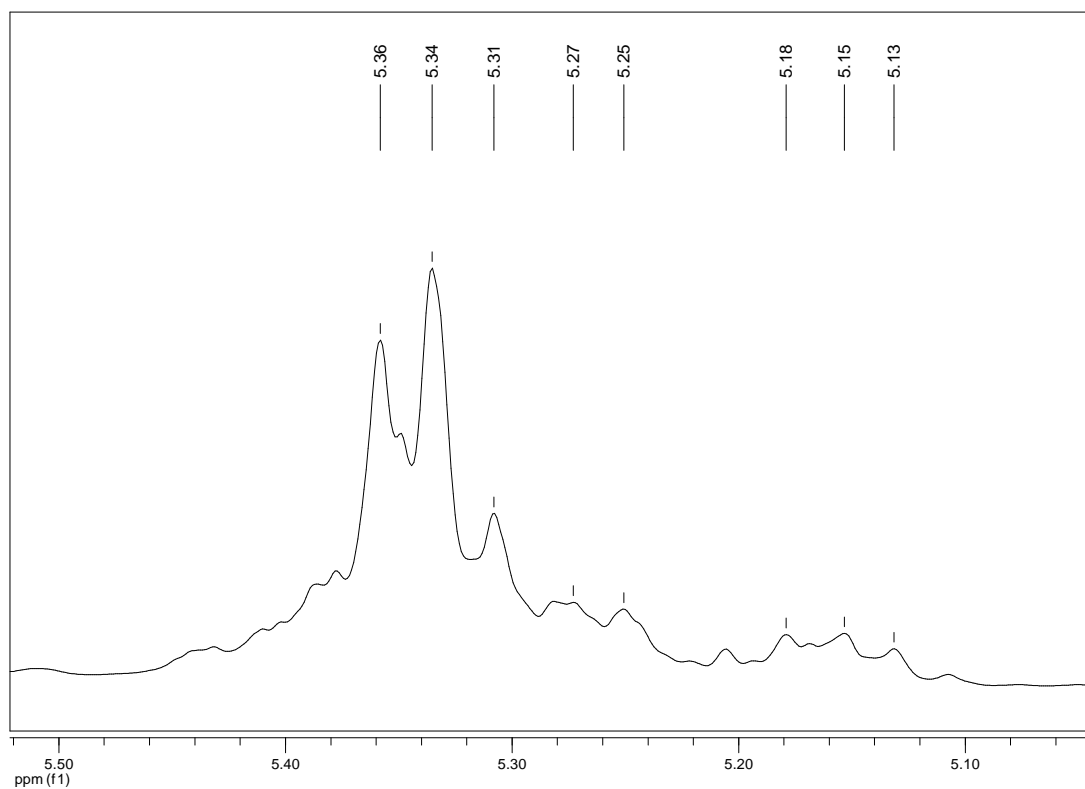


Figura 18 – Espectro de ^1H expandido na região entre 5,5 a 5,0 ppm da amostra de OMO 20H.

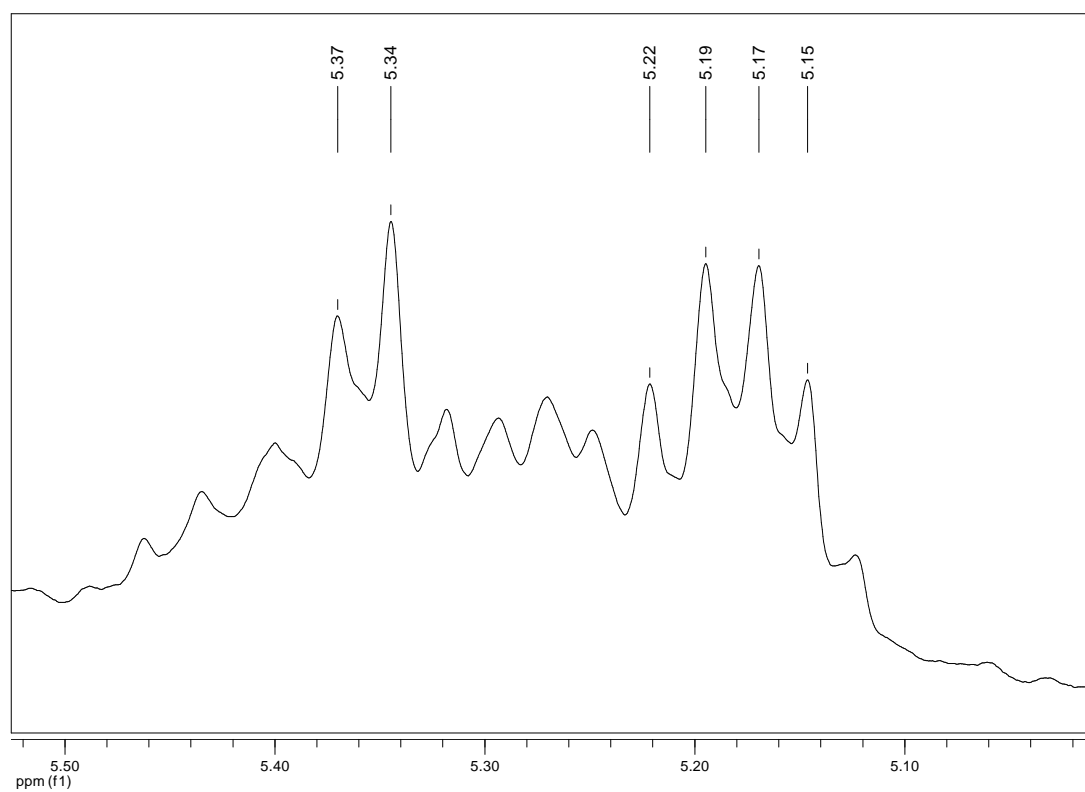


Figura 19 – Espectro de ^1H expandido na região entre 5,5 a 5,0 ppm da amostra de OMO 40H.

No espectro de ^1H do OM da Figura 16, pode ser observada a presença dos sinais dos hidrogênios olefínicos entre 5,35 e 5,33 ppm, além dos sinais entre 5,28 e 5,25 ppm, atribuídos ao hidrogênio interno da unidade de glicerol do triacilglicerol. Na Figura 17, referente ao espectro de ^1H do OMO 20H, estes mesmos sinais são observados, mas também pode ser identificado o surgimento, em menor proporção em relação à dupla, de sinais entre 5,18 e 5,13 ppm, referentes aos hidrogênios carbinólicos do anel de 1,2,4 –trioxolano. No espectro de ^1H do OMO 40H (Figura 18), pode ser observado que, com o aumento do tempo de ozonólise, há um aumento na intensidade dos sinais dos hidrogênios carbinólicos em relação aos hidrogênios olefínicos, o que significa uma maior quantidade de ozonídeos no produto de 40H em relação ao produto de 20H. Foi realizado um cálculo do teor de C=C residual nas amostras de OMO 20H e de OMO 40H em relação ao OM, através da integração dos sinais referentes aos hidrogênios olefínicos entre 5,35 e 5,33 ppm em relação aos hidrogênios metilênicos da unidade de glicerol entre 4,35 e 4,10 ppm. O resultado dos cálculos mostrou que o teor residual de C=C do OMO 20H foi de 62,9%, enquanto que para amostra de OMO 40H o teor residual foi de 20,4%.

5.1.2. Redução

Após a reação de ozonólise, os produtos obtidos foram submetidos à redução, dos anéis de 1,2,4 – trioxolano e dos grupos aldeído à álcool por meio de uma reação com NaBH_4 . Foi recolhida uma alíquota do produto antes e após a extração múltipla com éter etílico (OMR 20H, OMRFO 20 e 40H, respectivamente), sendo estes produtos submetidos à caracterização por FTIR, RMN de ^1H e de ^{13}C , determinação do índice de hidroxila, caracterização por GPC, DSC e TGA, cujos resultados serão mostrados a seguir.

A Figura 19 mostra os espectros de FTIR das amostras de OMR 20H, OMRFO 20H e OMRFO 40H. É possível observar, em todos os espectros, a presença de uma banda intensa em torno de 3380 cm^{-1} , atribuída ao grupo hidroxila [NARINE (c), 2007]. Desta forma, sugere-se que houve redução dos grupos CHO e dos ozonídeos, presentes no produto da ozonólise, a álcool.

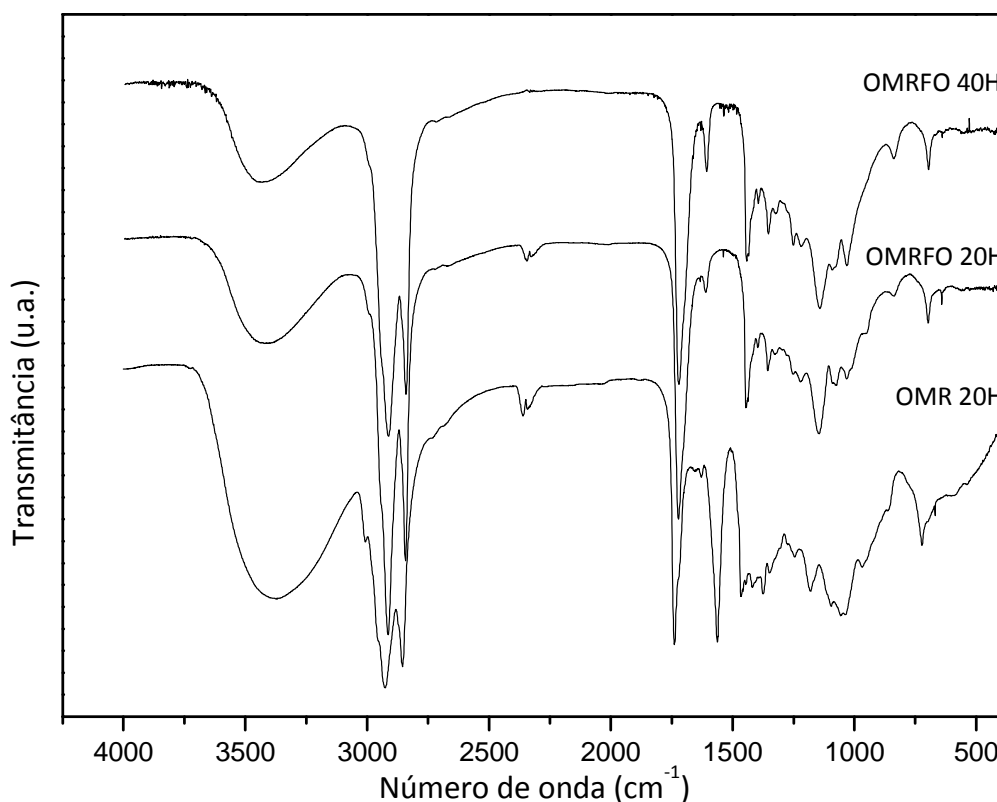


Figura 20 – Espectros de FTIR das amostras de OMR 20H, OMRFO 20H e OMRFO 40H.

Pode também ser observada, no espectro da amostra de OMR 20H, uma banda intensa em torno de 1564 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à deformação H–O–H. A presença desta banda pode ser atribuída a contaminação da amostra por moléculas de água.

As informações obtidas a partir dos espectros da Figura 19 foram confirmadas pelas análises de RMN de ^1H e de ^{13}C da amostra de OMRFO 20 e 40H, cujos espectros estão dispostos nas Figuras 20, 21, 22 e 23.

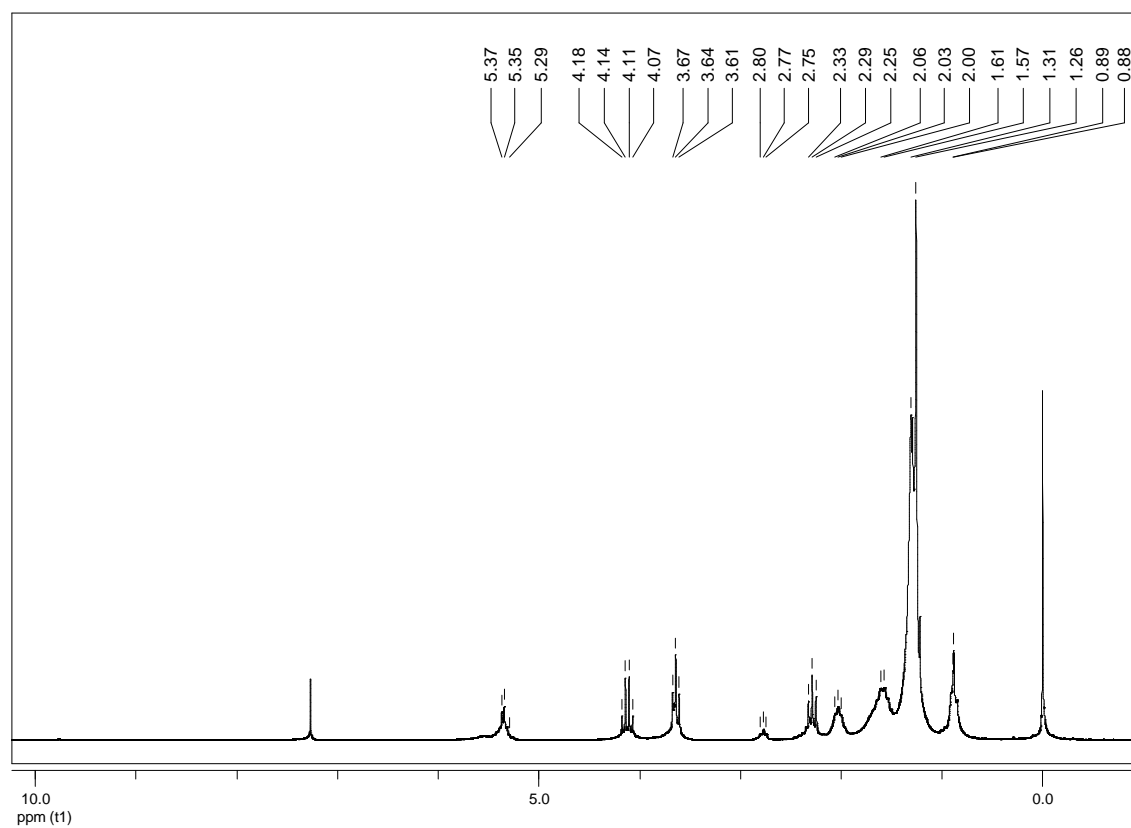


Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H da amostra de OMRFO 20H.

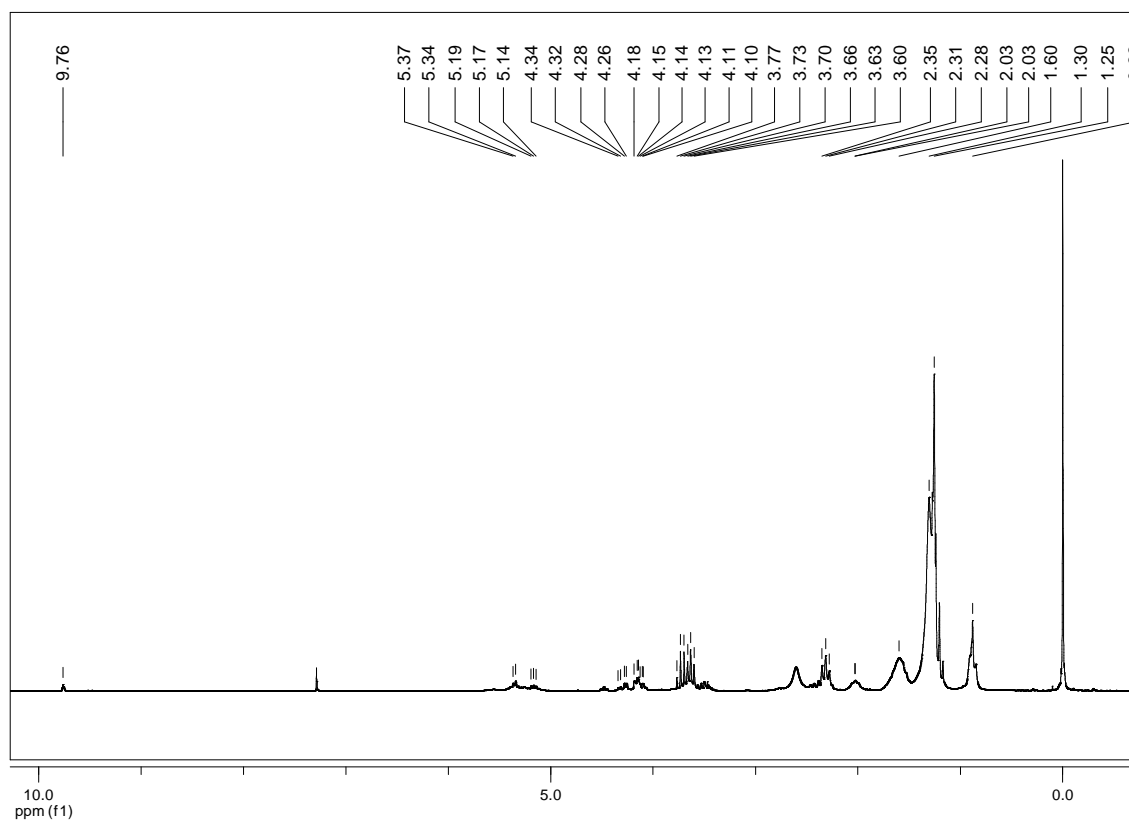


Figura 22 – Espectro de RMN de ^1H da amostra de OMRFO 40H.

A Tabela 3 mostra todos os deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , da amostra de OMRFO 20H, como, também, as atribuições e a multiplicidade dos respectivos grupos funcionais.

Tabela 3 – Deslocamentos químicos de ^1H e de ^{13}C , atribuições e multiplicidade dos grupos funcionais da amostra de OMRFO 20H e OMRFO 40H.

	OMRFO 20H		OMRFO 40H		Grupos funcionais e multiplicidade
	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	^1H [ppm]	^{13}C [ppm]	
1	-----	173,9 – 172,9	-----	173,3 – 172,9	<u>COOR</u>
2	-----	-----	9,76	202,0	<u>RCHO</u> ; <i>t</i>
3	5,37 – 5,35	130,2 – 127,9	5,37 – 5,34	130,0 – 129,7	<u>CH=CH</u> ; <i>t</i>
4	5,29	68,9	-----	68,9	<u>RCOOCH</u> ; <i>m</i>
5	-----	-----	5,19 – 5,14	104,5 – 104,3	* 1,2,4 – trioxolano; <i>t</i>
6	4,18 – 4,07	62,1	4,34 – 4,10	62,1	<u>RCOOCH₂</u> ; <i>d</i>
7	3,67 – 3,61	65,0; 62,9; 60,2	3,77 – 3,60	65,1; 63,0; 60,9	<u>CH₂OH</u> ; <i>t</i>
8	2,80 – 2,75	25,7 – 24,8	~ 2,80	25,8 – 24,9	<u>HC=CH-CH₂-HC=CH</u> ; <i>t</i>
9	2,33 – 2,25	34,3 – 34,0	2,35 – 2,28	34,1	<u>RCOO-CH₂R'</u> ; <i>t</i>
10	2,06 – 2,00	27,2	2,03	29,7 – 29,2	<u>CH₂-HC=CH-CH₂</u> ; <i>q</i>
11	1,61 – 1,57	22,7	1,60	22,7	<u>ROCO-CH₂CH₂R'</u> ; <i>m</i>
12	1,31 – 1,26	32,7 – 29,1	1,30 – 1,25	32,8 – 32,0	<u>CH₂</u> ; <i>m</i>
13	0,89 – 0,88	14,1	0,88	15,4 – 14,1	<u>CH₃</u> ; <i>t</i>

* Intermediário da reação de ozonólise

Para a amostra de OMRFO 20H, a redução dos ozonídeos e dos grupos CHO pode ser confirmada pela ausência dos sinais entre 9,7 e 9,4 ppm no espectro de RMN de ^1H , o qual é atribuído ao hidrogênio de aldeído e dos sinais referentes aos hidrogênios carbinólicos do ozonídeo em torno de 5,15 ppm, anteriormente observados no espectro da amostra de OMO 20H (Figura 10). É possível observar, também, a presença de um tripleto em torno de 3,6 ppm, o qual é atribuído aos hidrogênios carbinólicos vizinhos ao grupo hidroxila [NARINE (c), 2007].

Entretanto, para a amostra de OMRFO 40H, apesar de ser observada a presença de sinais entre 3,73 e 3,60 ppm, atribuídos aos hidrogênios carbinólicos vizinhos à hidroxila, são também observados sinais em 9,76 ppm e em torno de 5,15 ppm, os quais são atribuídos ao hidrogênio de grupo aldeído e aos hidrogênios carbinólicos do anel de ozonídeo, respectivamente, confirmando, deste modo, que não houve a redução total de todos estes grupos à álcool.

No espectro de RMN de ^{13}C do produto OMRFO 20H, disposto na Figura 22, os sinais em torno de 200,0 ppm, atribuídos à carbonila de aldeído, além dos sinais atribuídos aos carbonos do ozonídeo entre 104,3 a 103,5 ppm, não são mais observados. Por outro lado, são observados sinais em 65,0, 62,9 e 60,2 ppm, que

podem ser atribuídos ao carbono adjacente ao grupo OH, confirmando a redução do produto obtido da ozonólise para formação do poliol. Contudo, no espectro da Figura 23 do OMRFO 40H, apesar de ser observada a presença de novos sinais em 65,1, 63,0 e 60,9 ppm, são observados os sinais dos carbonos do ozonídeo em torno de 104,0 ppm, confirmando, novamente, a presença residual deste grupo no produto reduzido.

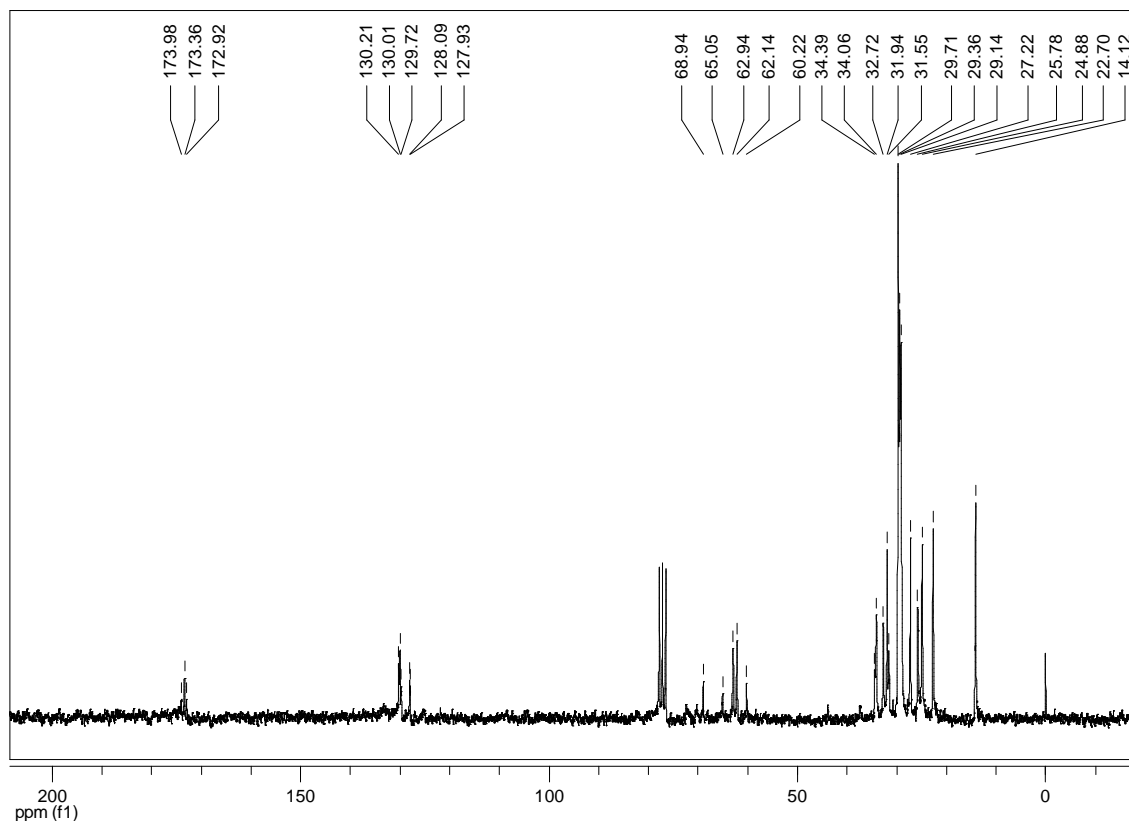


Figura 23 – Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMRFO 20H.

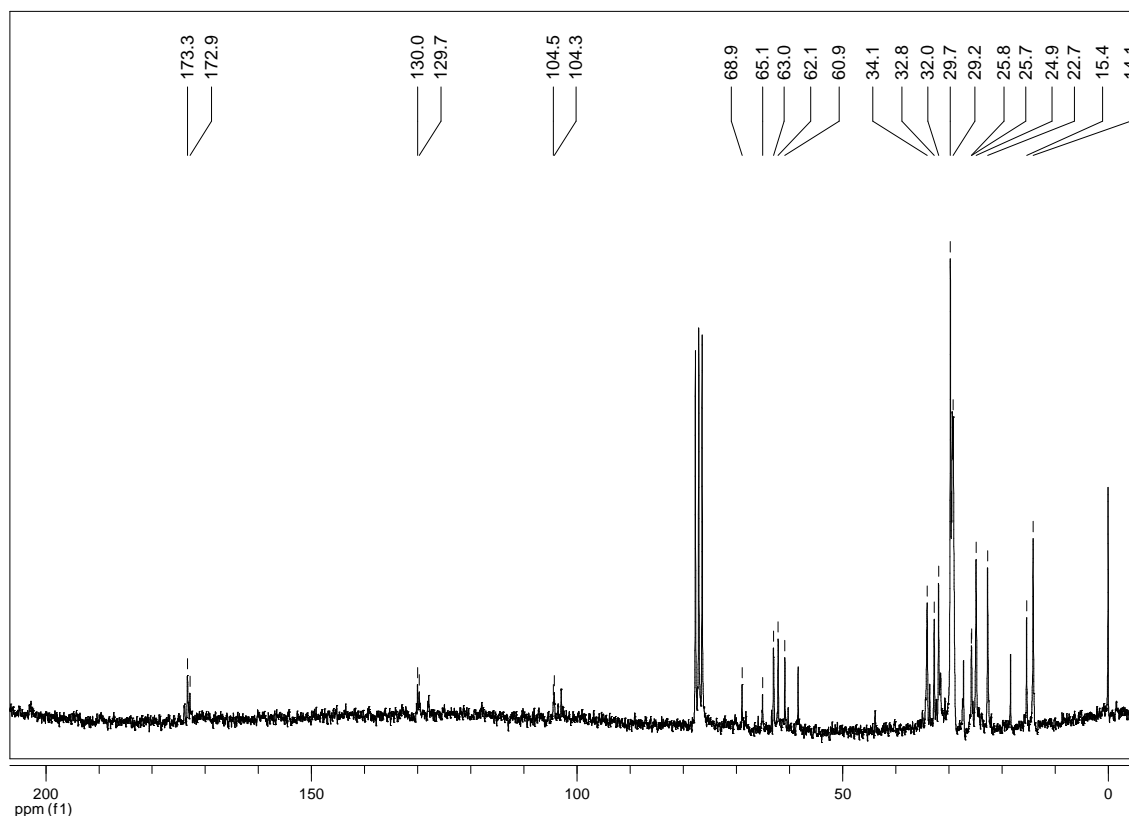


Figura 24 – Espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMRFO 40H.

Segundo a literatura, o sinal em 62,1 ppm, observado no espectro de RMN de ^{13}C da amostra de OMO 20H da Figura 14, atribuído ao carbono externo da glicerila do triacilglicerol (CH_2COOR), é deslocado para 62,9 ppm após a reação de redução, sendo o sinal de 62,1 ppm atribuído ao carbono vizinho à hidroxila [NARINE, 2007].

Para confirmação desta informação, foi realizado um experimento de HSQC da amostra de OMRFO 20H, sendo que o mapa de correlação pode ser observado na Figura 24.

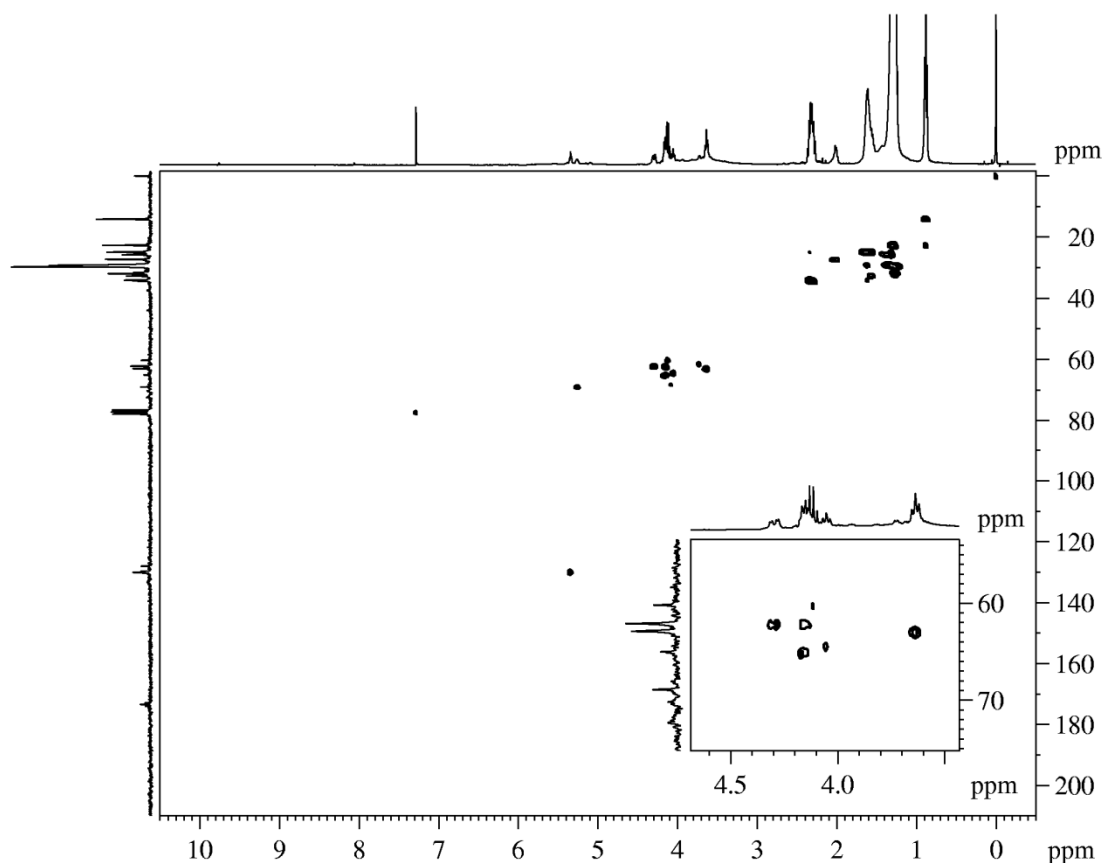


Figura 25 – Mapa de correlação direta ^1H - ^{13}C da amostra de OMRFO 20H.

É possível observar, através do mapa de correlação da Figura 24, que, diferentemente da literatura consultada, os sinais dos hidrogênios carbinólicos externos da unidade de glicerol entre 4,18 a 4,07 ppm se correlacionam a uma ligação com os carbonos em 65,0, 62,1 e 60,2 ppm, enquanto que os hidrogênios carbinólicos adjacentes à hidroxila entre 3,67 a 3,61 ppm se correlacionam com o carbono em 62,9 ppm. A partir destes resultados é possível sugerir que o sinal em 62,9 ppm não é referente ao deslocamento do sinal relativo ao carbono externo da glicerila do triacilglicerol mesmo após as etapas de modificação do óleo de milho, e sim ao carbono carbinólico adjacente à hidroxila.

Outro ponto a ser analisado, no espectro de IVTF da Figura 19, é com relação à largura da banda localizada na região de 3380 cm^{-1} , a qual é atribuída ao grupo OH. O espectro da amostra de OMR 20H mostra, em relação à banda de referência em 1750 cm^{-1} atribuída à carbonila, uma banda mais intensa e alargada nesta região, quando comparada ao espectro da amostra de OMRFO 20H, o qual foi tratado com solvente. Isto sugere que, após a realização da extração múltipla com éter etílico, alguns subprodutos da reação (possivelmente de massa molar mais baixa) ficaram retidos na fase aquosa fornecendo o produto de interesse mais puro. Este procedimento é interessante porque

estes subprodutos, por serem monofuncionais (possuírem apenas um grupo OH) ou difuncionais de massa molar baixa, podem prejudicar as propriedades do produto uretânico, pois atuariam como agentes finalizadores de cadeia ou extensores de cadeia, respectivamente.

A confirmação da diminuição de contaminantes do poliol pode ser evidenciada através do resultado do índice de hidroxila das amostras de OMR 20H e de OMRFO 20H, como também pela análise por cromatografia de permeação em gel (GPC) das mesmas. O índice de hidroxilas da amostra de OMR 20H apresentou um valor de $273,0 \pm 4,8$ mg KOH por 1 g de amostra, enquanto que a amostra de OMRFO 20H apresentou um valor de $163,1 \pm 5,1$ mg de KOH por 1 g de amostra. Os cromatogramas de exclusão por tamanho, mostrados na Figura 25, confirmam as evidências anteriores da remoção dos contaminantes do produto da reação de ozonólise.

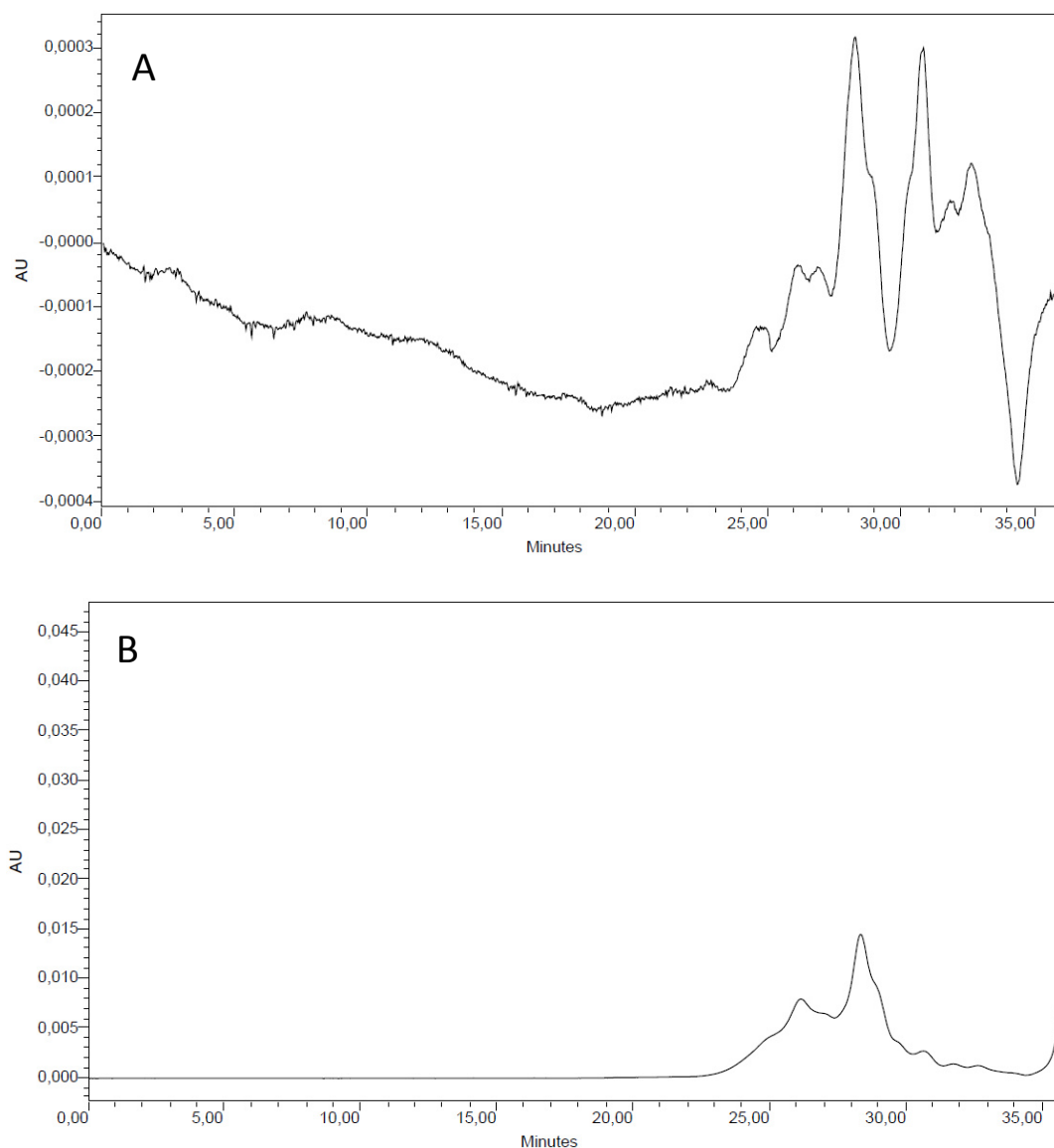


Figura 26 – Cromatogramas das amostras de OMR 20H (A) e OMRFO 20H (B).

Como pode ser observado na Figura 25, após a etapa de extração múltipla, não são mais observados picos após 30 minutos no cromatograma da amostra de OMRFO 20H (Figura 25 (B)), os quais estavam presentes no cromatograma da amostra de OMR 20H (Figura 25 (A)), confirmando, assim, a retirada dos subprodutos de massa molar mais baixa. O pico amplo observado entre 25 e 30 minutos no cromatograma da amostra de OMRFO 20H pode ser atribuído à presença do poliol de origem vegetal obtido neste trabalho, além de cadeias saturadas e cadeias em que as insaturações não foram reagidas no processo de ozonólise, que fazem parte do triacilglicerol.

O índice de hidroxilas da amostra de OMRFO 40H também foi determinado e seu valor foi de $440,6 \pm 5,6$ mg KOH por 1 g de amostra.

As amostras de OM, OMO 20H, OMRFO 20H e OMRFO 40H foram submetidas à análise por DSC e as respectivas curvas estão dispostas na Figura 26.

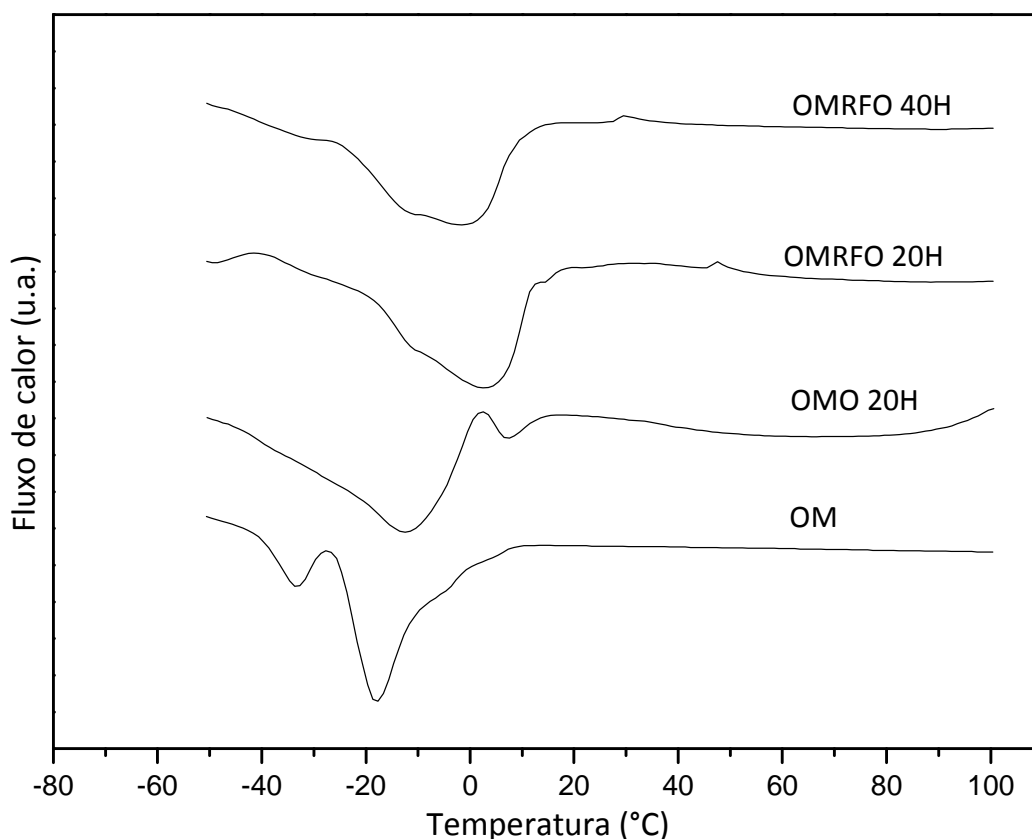


Figura 27 – Curvas de DSC para OM, OMO 20H, OMRFO 20H e OMRFO 40H.

Para a amostra de OM pode-se observar o início da fusão em aproximadamente $-38,9$ °C e término em aproximadamente $-2,6$ °C, temperaturas condizentes com os encontrados na literatura, a qual reporta temperaturas para o início da fusão em $-38,4$ °C e término em $-5,3$ °C para o óleo de milho puro [FASINA, 2008]. A pequena discrepância nos valores pode ser atribuída às diferentes fontes de obtenção do óleo de milho o que promove diferenças na composição das amostras, mesmo estas sendo da mesma

matéria prima. A presença de dois eventos endotérmicos e a ampla faixa de fusão, na curva do óleo de milho puro, pode ser explicada pela variada composição do óleo vegetal, o qual contém uma mistura de triglicerídeos derivados de ácidos graxos com cadeias saturadas, mono insaturadas e poli insaturadas [FASINA, 2008]. A Tabela 4 mostra os valores T_{inicial} , T_{final} e T_{peak} para cada amostra de óleo.

Tabela 4 – Valores de T_{inicial} , T_{final} e $T_{\text{máx}}$ para as amostras de óleo de milho.

Amostra	T_{inicial}	T_{final}	$T_{\text{máx}}$
OM	-38,9 °C	-2,6 °C	-33,6 °C e -17,6 °C
OMO 20H	-22,6 °C	1,35 °C	-12,6 °C
OMRFO 20H	- 36,6 °C	12,4 °C	2,4 °C
OMRFO 40H	-25,6 °C	13,4 °C	-1,6 °C

A partir da ozonólise do óleo e sua posterior redução, pode-se observar, pelas curvas de CED, um deslocamento para maiores valores de temperatura de fusão. Esta mudança pode ser explicada pelo fato de haver uma mistura de vários produtos após a quebra das insaturações os quais, após a etapa de redução, promoveram a formação dos grupos hidroxila que podem estabelecer interações do tipo ligação de hidrogênio entre as moléculas, propiciando, desta forma, elevação na temperatura de fusão do produto, apesar da redução da massa molar pela cisão da cadeia.

As amostras de OM, OMRFO 20H, OMRFO 40H e PPG 1000 foram submetidas à análise termogravimétrica e a Figura 27 apresenta o perfil térmico de cada material.

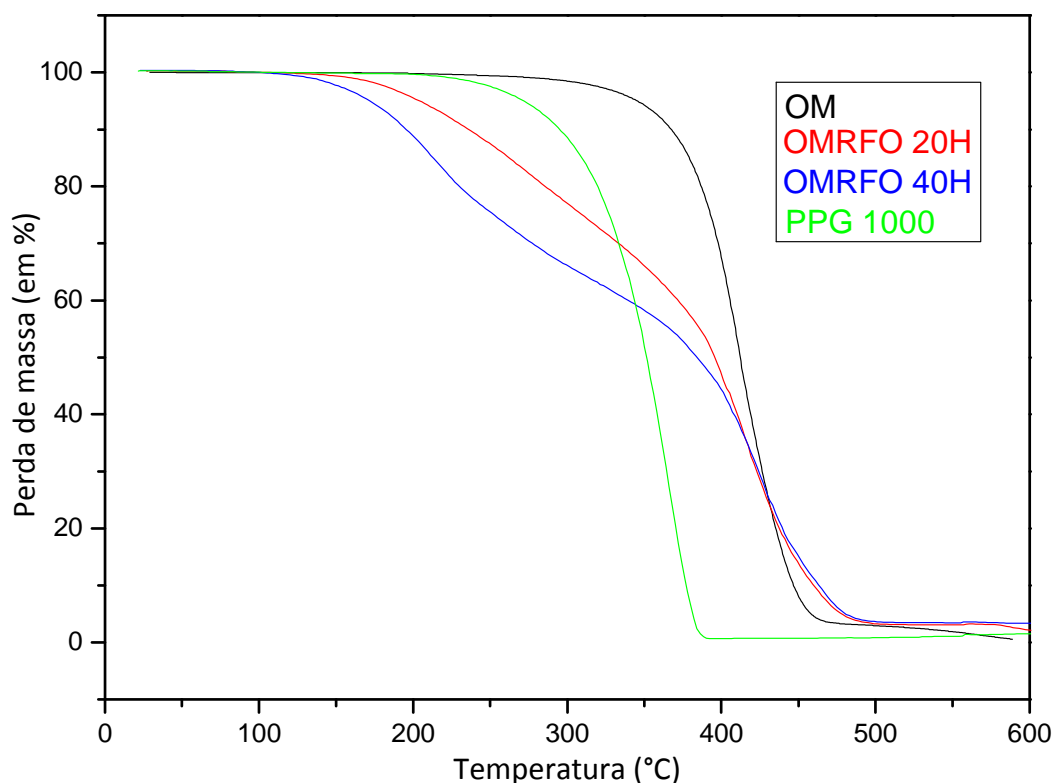


Figura 28 – Curvas termogravimétricas das amostras de OM, OMRFO 20H, OMRFO 40H e PPG 1000.

A literatura reporta que a decomposição térmica, sob atmosfera inerte de N_2 , de alguns óleos vegetais, por exemplo, óleo de côco, óleo de girassol e óleo de gergelim, apresentam apenas uma etapa de decomposição, com formação de hidrocarbonetos voláteis de massa molar baixa, monóxido de carbono e dióxido de carbono [Jayadas, 2006].

Como pode ser observado na Figura 27, o OM apresentou apenas uma etapa de decomposição, com temperatura de decomposição com perda de massa máxima (T_{peak}) de 412 °C. O poliol de origem petroquímica também apresentou apenas uma etapa de decomposição, com T_{peak} em torno de 367 °C. Diferentemente do comportamento do OM, os polióis de origem vegetal (OMRFO 20H e OMRFO 40H) apresentaram dois processos de decomposição, com T_{peak} de 263 e 411°C para a amostra de OMRFO 20H e de 209 e 428°C para a amostra de OMRFO 40H. Todos os valores de temperatura estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de T_{inicial} , $T_{\text{máx}}$ e T_{final} das amostras de PPG 1000, OM, OMRFO 20H e OMRFO 40H.

Amostra	T_{inicial1}	T_{peak1}	T_{inicial2}	T_{peak2}	T_{final}
PPG 1000	241	367	-----	-----	388
OM	294	412	-----	-----	478
OMRFO 20H	174	263	331	411	499
OMRFO 40H	123	209	339	428	504

A Figura 29 mostra a 1ª derivada (DTG) das curvas termogravimétricas da Figura 28.

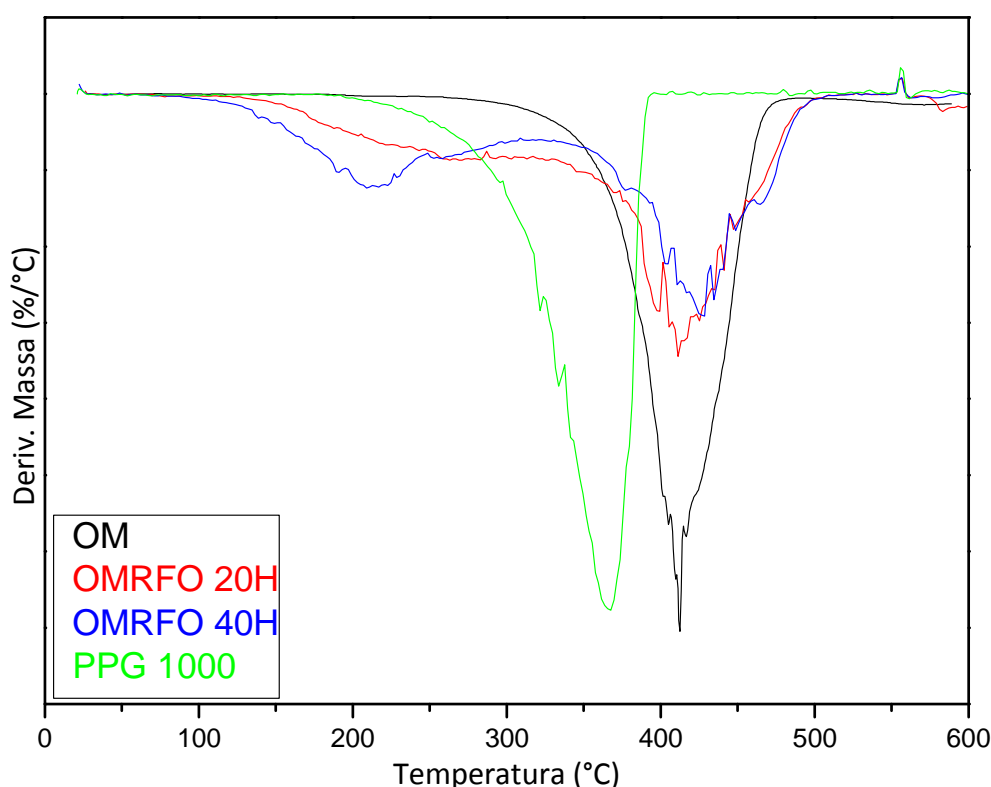


Figura 29 – Curvas DTG das amostras de óleo de milho, dos polióis de origem vegetal e do poliál petroquímico.

É possível observar nas curvas DTG da Figura 29 que o óleo de milho apresentou uma maior estabilidade térmica frente ao PPG, com apenas uma etapa de decomposição para ambas. Entretanto, os polióis de origem vegetal apresentaram duas etapas de decomposição e menor estabilidade térmica. Todavia, tanto para a amostra de OMRFO 20H quanto para a amostra de OMRFO 40H, a segunda etapa de decomposição ocorre em uma temperatura semelhante a do OM. Sendo assim, a primeira etapa de decomposição destas amostras pode ser atribuída à presença de contaminantes de massa molar baixa, mas com afinidade a fase orgânica.

5.2. Síntese dos revestimentos uretânicos de cura com a umidade

Os revestimentos poliuretânicos de cura com a umidade foram preparados pelo método “one shot”, em que todos os reagentes (inclusive o solvente) foram adicionados simultaneamente. Foram sintetizados revestimentos em várias composições, sendo estas dispostas na Tabela 6.

Tabela 6 – Características dos materiais uretânicos.

Composição	Proporção equivalente OH e NCO*	SR(%)	Aspecto	Flexibilidade
PPG/BDO/GLI/TDI	2 : 1 : 3 : 7	42,8	Transparente	Flexível
OMRFO 20H/BDO/GLI/TDI	2 : 1 : 3 : 7	51,9	Transparente	Rígido
OMRFO 20H/BDO/TDI	5 : 1 : 7	27,7	Transparente	Flexível
PPG/BDO/GLI/MDI	2 : 1 : 3 : 7	50,4	Transparente	Flexível
OMRFO 20H/BDO/GLI/MDI	2 : 1 : 3 : 7	59,6	Transparente	Rígido
OMRFO 20H/BDO/MDI	5 : 1 : 7	36,6	Transparente	Flexível
OMRFO20H(80%) /PPG (20%)/BDO/GLI/TDI	4 : 1 : 2,5 : 7,5 : 17	50,1	Transparente	Rígido
OMRFO20H(60%) /PPG (40%)/BDO/GLI/TDI	1,5 : 1 : 1,5 : 4 : 9	48,1	Transparente	Rígido
OMRFO20H(40%) /PPG (60%)/BDO/GLI/TDI	1 : 1,5 : 1,2 : 4 : 9	46	Transparente	Flexível
OMRFO20H(20%) /PPG (80%)/BDO/GLI/TDI	1 : 4 : 2,5 : 7,5 : 17	44,5	Transparente	Flexível
OMRFO 40H/BDO/GLI/TDI	4 : 1 : 2 : 7	74,7	Turvo	Rígido
OMRFO 40H/BDO/TDI	10 : 1 : 7	50,3	Transparente	Rígido
OMRFO 40H/BDO/GLI/MDI	2 : 1 : 3 : 7	80,1	Turvo	Rígido
OMRFO 40H/BDO/MDI	11 : 1 : 7	40,1	Transparente	Flexível

* Razão NCO/OH = 1,2 (constante)

O teor de segmento rígido (SR) dos diferentes revestimentos sintetizados foi calculado a partir da fórmula:

$$\text{Teor SR\%} = m_{\text{TDI}} + m_{\text{BDO}} + m_{\text{GLI}} / m_{\text{TOTAL}}$$

5.2.1. Revestimentos pré-cura

Após o término da síntese, uma alíquota de cada revestimento foi retirada para análise por FTIR para observar o perfil dos respectivos espectros, dispostos nas Figuras 28, 29 e 30, antes da cura do revestimento.

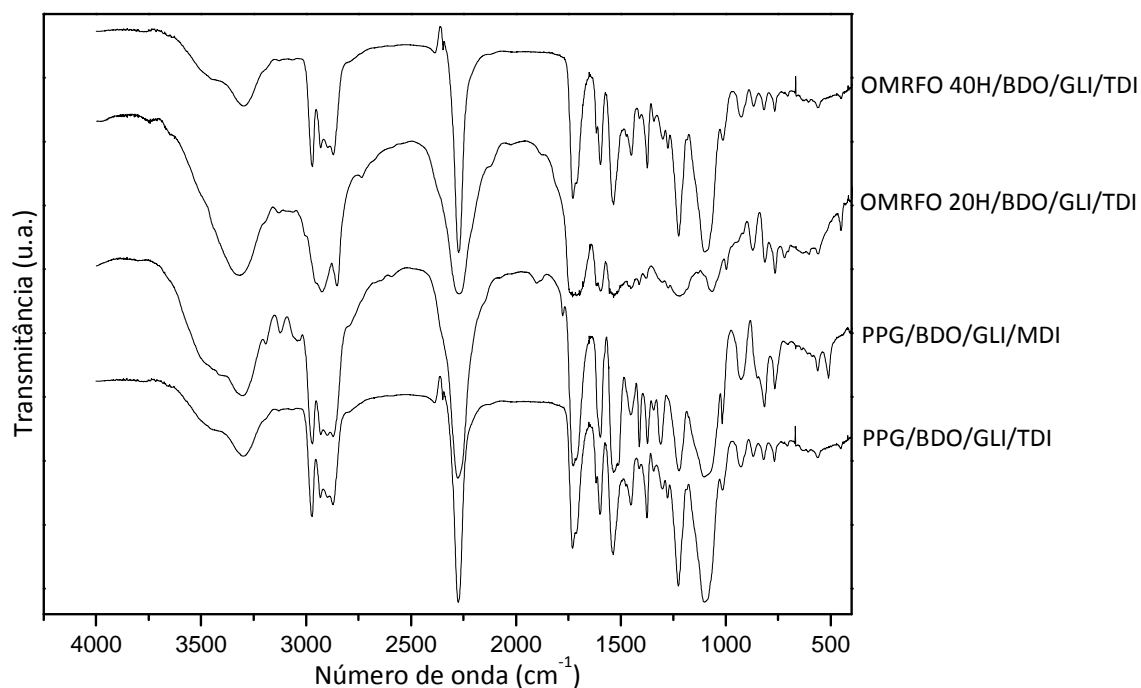


Figura 30 – Espectros de FTIR dos revestimentos uretânicos pré-cura com GLI.

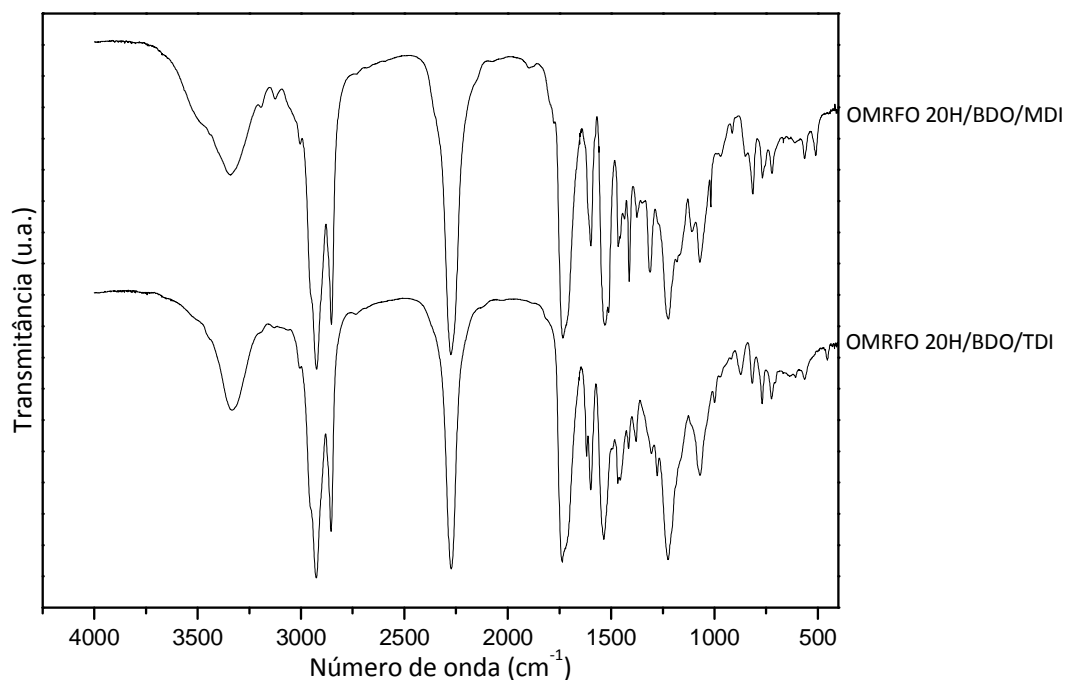


Figura 31 – Espectros de FTIR dos revestimentos uretânicos pré cura sem GLI.

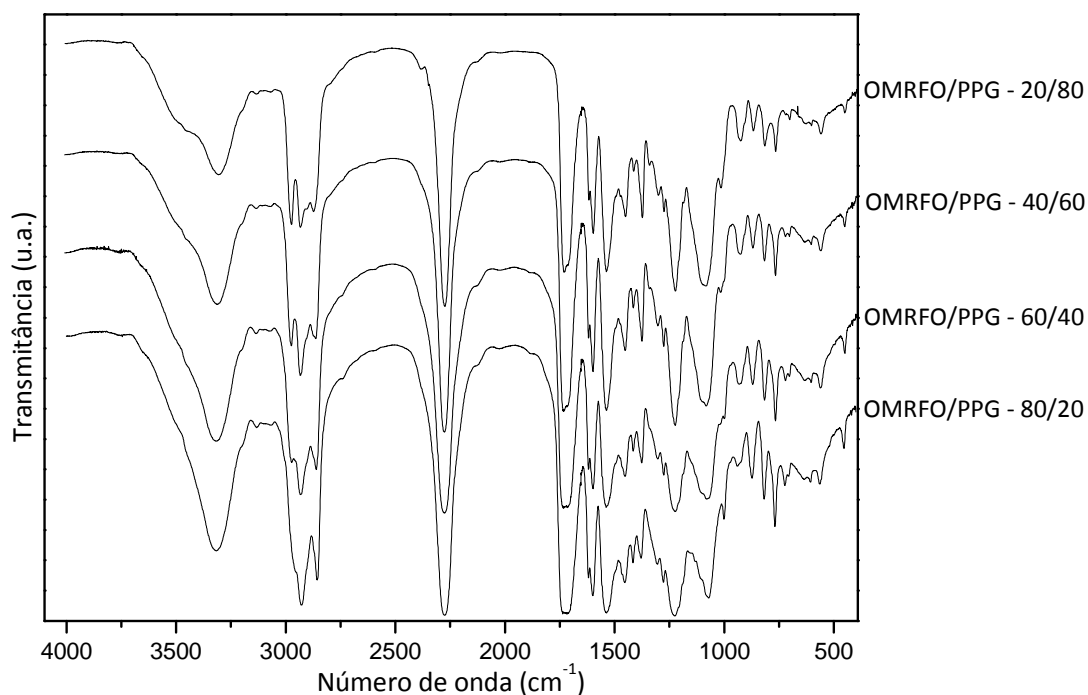


Figura 32 – Espectros de FTIR dos revestimentos em diferentes proporções de OMRFO/PPG.

É possível observar, em todos os espectros dos revestimentos pré-cura, a presença das bandas entre 2300 a 2270 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento do grupo NCO. Esta observação já era esperada considerando que a proporção NCO/OH, para todas as composições foi igual a 1,2. Observa-se, também, uma banda em torno de 3320 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento N-H da ligação uretânica; uma banda em

aproximadamente 1730 cm^{-1} referente ao estiramento de carbonila da ligação uretânica e, no caso dos revestimentos com OMRFO 20 e 40H, esta banda se apresenta como uma contribuição com a carbonila do triacilglicerol. Também foi observada uma banda em torno de 1539 cm^{-1} , referente à deformação C–N–H da ligação uretânica; e, finalmente, nos revestimentos com PPG, foi observada a presença de uma banda em aproximadamente 1105 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C–O–C do poliol poliéter [DUTTA, 2005; CHATTOPADHYAY, 2005, 2006].

5.2.2. Revestimentos pós-cura

Após a cura dos respectivos revestimentos, estes foram retirados do molde metálico e caracterizados por FTIR pela técnica de ATR, por DSC, TGA e DMA. Os espectros de FTIR – ATR estão dispostos nas Figuras 31, 32 e 33.

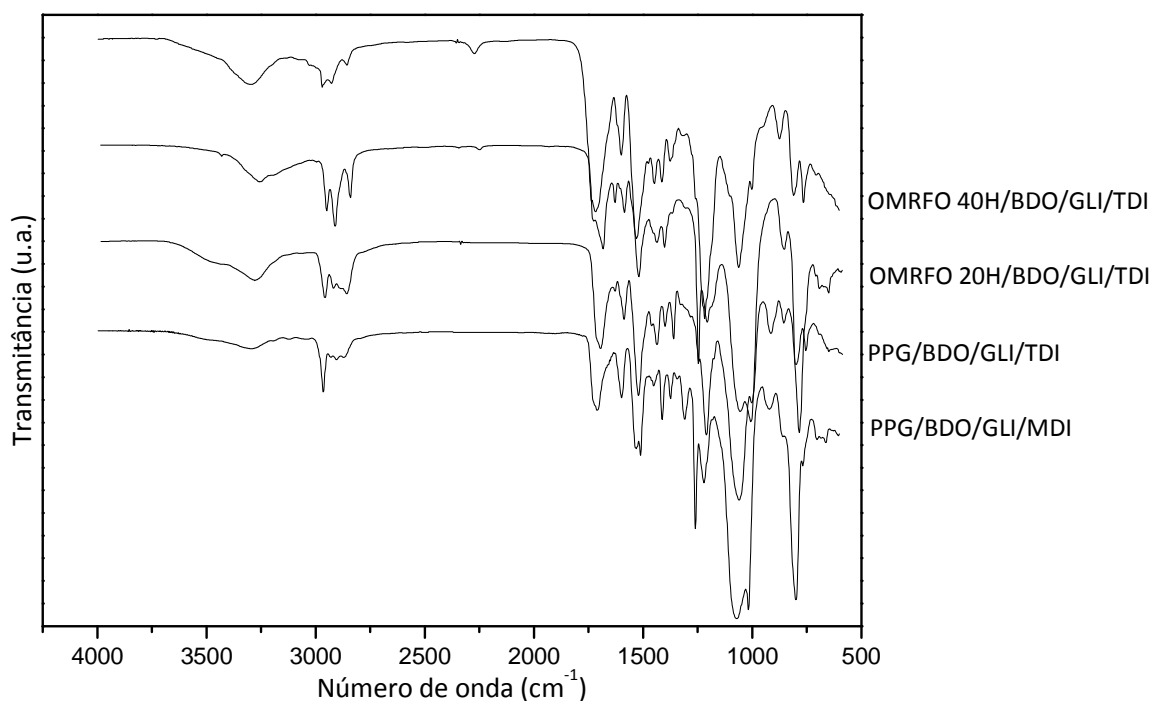


Figura 33 – Espectros de FTIR – ATR dos revestimentos uretânicos pós-cura com GLI.

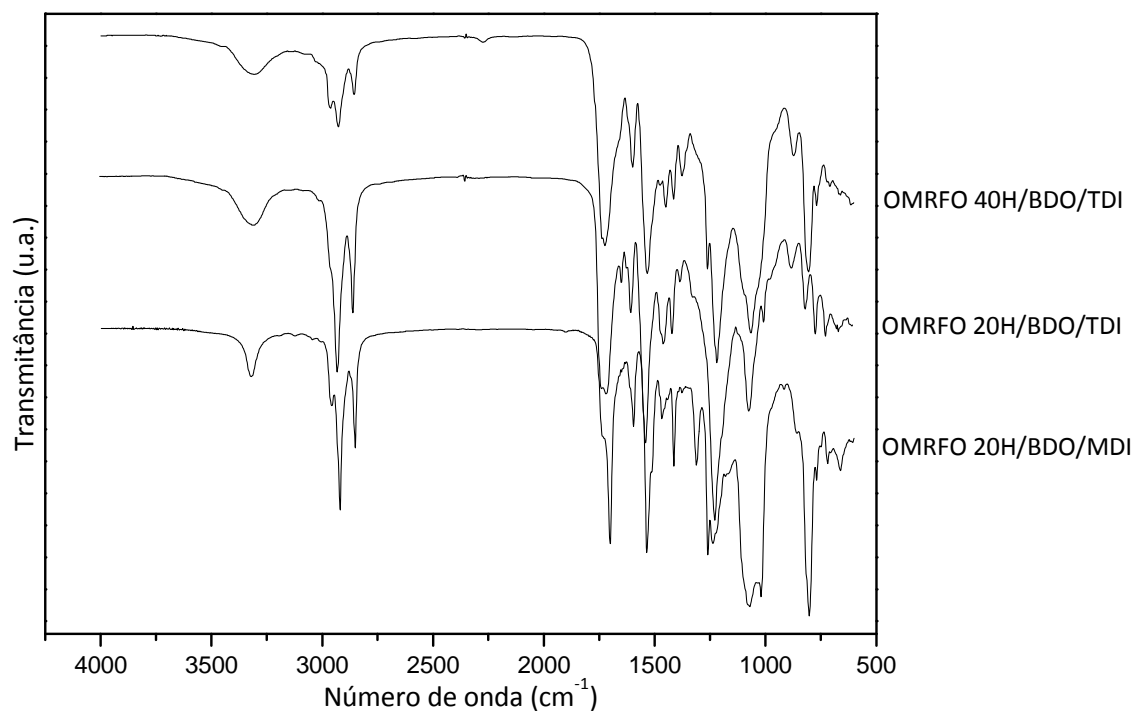


Figura 34 – Espectros de FTIR – ATR dos revestimentos uretânicos pós-cura sem GLI.

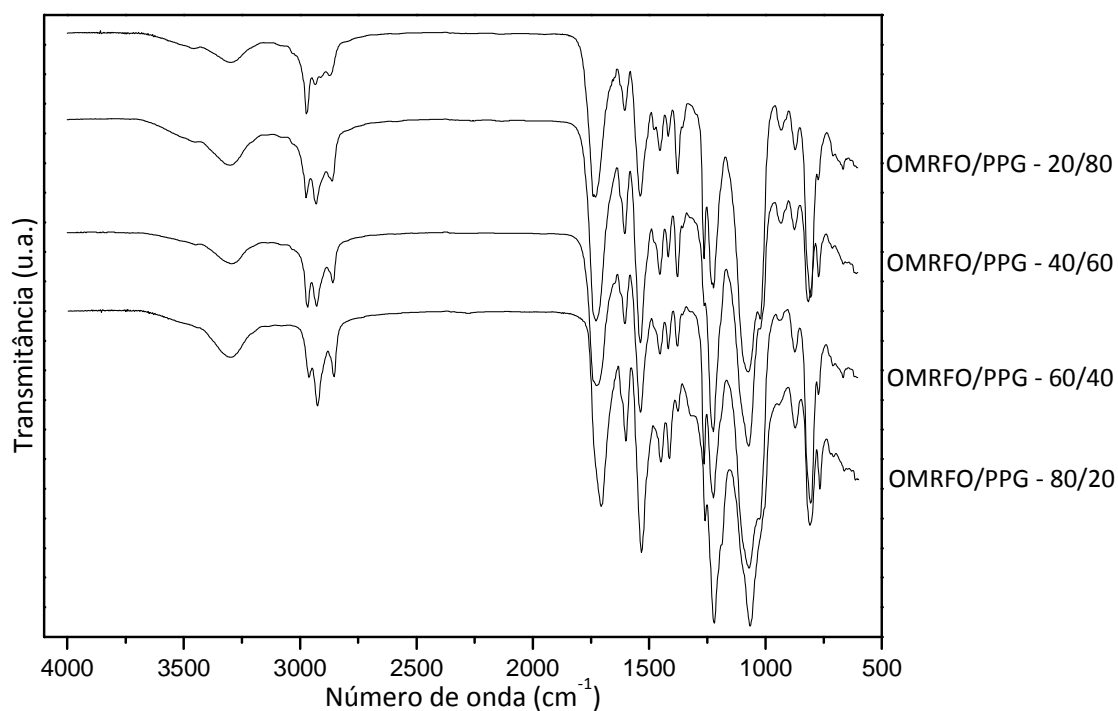


Figura 35 – Espectros de FTIR – ATR dos revestimentos em proporções distintas de OMRFO/PPG pós-cura.

A cura total dos revestimentos uretânicos foi verificada pelo desaparecimento da banda anteriormente observada entre 2300 e 2270 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento do grupo NCO. A reação de cura que envolve estes grupos com a umidade do ar resultando na formação da ligação uréia, pode ser observada na Figura 34.

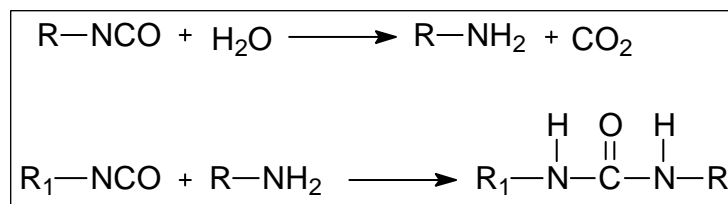


Figura 36 – Reação genérica de formação da ligação uréia.

Como observado na reação acima, os grupos isocianato livres, em contato com as moléculas de água presentes no ar atmosférico, reagem entre si com a formação, primeiramente, de um ácido carbâmico instável a temperatura ambiente. Este se decompõe, formando um grupo amina com liberação de CO₂. Estas aminas, em contato com outros grupos NCO livres, irão reagir formando uma ligação uréia [CHATTOPADHYAY, 2005].

Além da reação com moléculas de H₂O, há, ainda, a possibilidade de outras reações dos grupos isocianato, com formação de grupos biureto e alofanato por um mecanismo autocatalítico. Contudo, Duff e Maciel, através do monitoramento da reação pós cura de grupos isocianato, concluíram que as reações destes grupos com ligações do tipo uretano e uréia para a formação destas ligações, demonstraram ser insignificantes frente às reações com a umidade do ar para formação de ligação uréia [DUFF, 1991]. Dusek *et.al.* mostraram que, mesmo a formação de biureto sendo mais rápida frente à de alofanato, em temperaturas abaixo de 60°C, a formação tanto de biureto quanto de alofanato é muito lenta [DUSEK, 1990].

O aspecto dos revestimentos curados pode ser observado na Figura 35 e 36.



Figura 37 – Aspecto dos revestimentos OMRFO 20H/BDO/GLI/TDI, PPG/BDO/GLI/TDI e OMRFO 20H/BDO/TDI, com relação à transparência e flexibilidade.



Figura 38 – Aspecto dos revestimentos OMRFO 40H/BDO/TDI, OMRFO 40H/BDO/GLI/TDI, OMRFO 40H/ BDO/MDI e OMRFO 40H/BDO/GLI/MDI, com relação à transparência.

Como pode ser observado na Figura 35, todos os revestimentos com OMRFO 20H apresentaram-se transparentes, o que é indicativo de material amorfo, sem separação de fases [PETROVIC', 1998]. Em destaque é mostrado o revestimento de composição OMRFO/BDO/TDI e fica evidente que tal produto uretânico mostrou uma boa flexibilidade frente àquele com glicerina em sua composição. Entretanto, como pode ser observado na Figura 36, os revestimentos com OMRFO 40H e GLI, apresentaram-se turvos, o que é indicio de separação de fases com formação de domínios cristalinos. A formação de domínios nestes revestimentos pode ser atribuída ao alto teor de segmento rígido, com valores de 74,7% para a composição OMRFO 40H/BDO/GLI/TDI e 80,1% para a composição OMRFO 40H/BDO/MDI. Quando o agente de reticulação (GLI) foi retirado, os revestimentos apresentaram-se transparentes.

Após as caracterizações espectroscópicas e inspeção visual, os revestimentos poliuretânicos foram submetidos à análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), por análise termogravimétrica (TGA) e por análise dinâmico-mecânica (DMA) para avaliação do comportamento térmico.

A Figura 37 apresenta as curvas de DSC dos diferentes revestimentos sintetizados com glicerina, utilizando TDI ou MDI como diisocianatos, BDO como extensor de cadeia e OMRFO 20H, OMRFO 40H ou PPG como polióis. É possível observar que os revestimentos com o polioli petroquímico, apresentaram uma leve alteração na linha base em torno de -23 e -15 °C para os revestimentos com TDI e com MDI, respectivamente, a qual pode ser atribuída à T_g do poliuretano, referente ao segmento flexível (polioli). Os revestimentos com polioli de origem vegetal não apresentaram esta característica. Esta observação pode ser explicada pelo fato destes revestimentos possuírem um polioli, OMRFO 20 ou 40H, possivelmente com funcionalidade maior que 2, atuando, também, como um agente reticulador. O aumento no grau de reticulação diminui a mobilidade das cadeias do polímero, dificultando a visualização da T_g [LU, 2010]. No caso do revestimento com o OMRFO 40H, é possível

observar uma alteração da linha base em torno de 125°C, a qual pode ser atribuída à Tg do segmento rígido, considerando que este polímero possui um teor de 74,7% de segmento rígido.

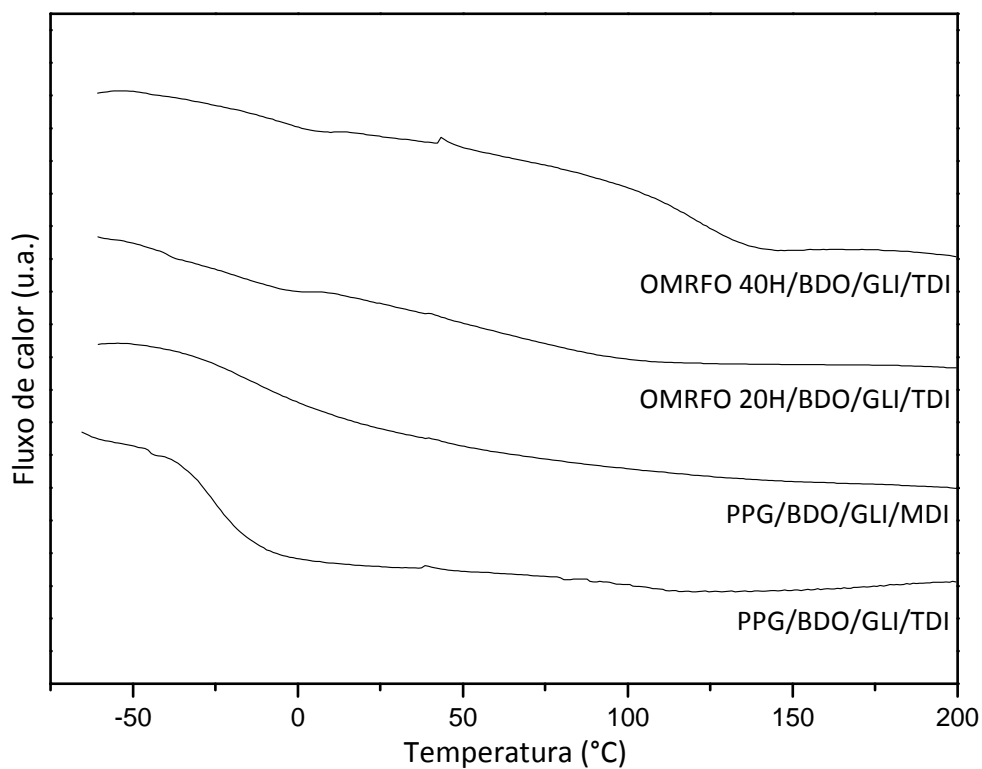


Figura 39 – Curvas de DSC dos revestimentos com GLI.

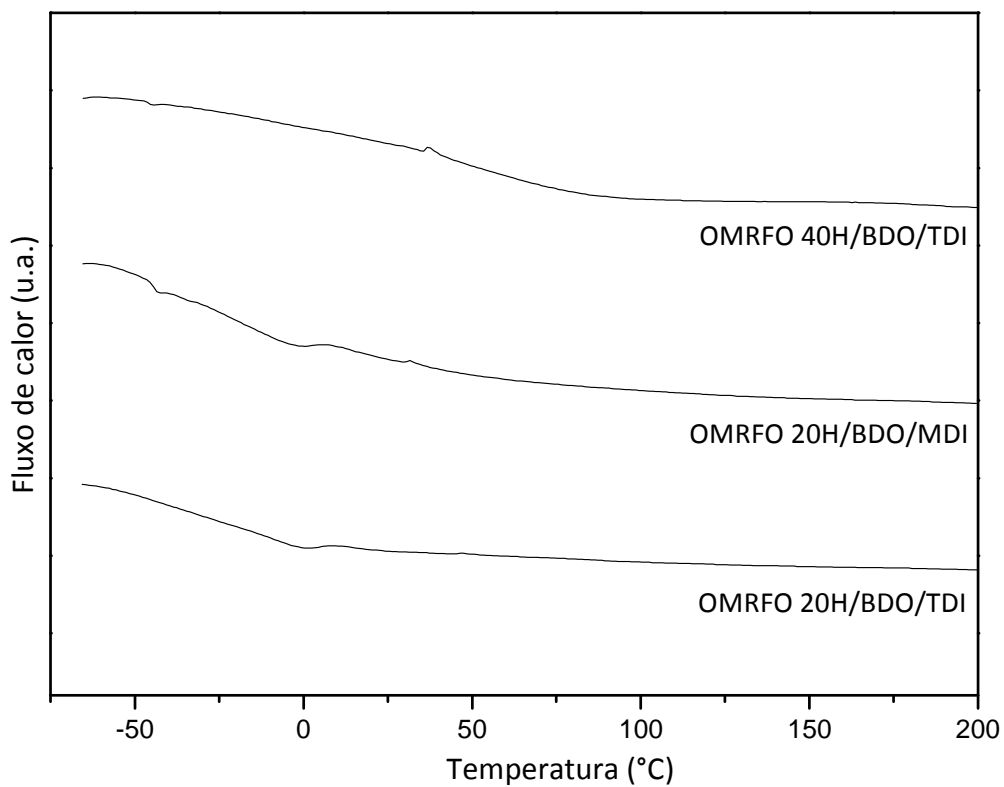


Figura 40 – Curvas de DSC dos revestimentos sem GLI.

A Figura 38 apresenta as curvas de DSC dos revestimentos sem glicerina. Apesar da diminuição do grau de reticulação e do teor de segmento rígido destes revestimentos em relação àqueles com glicerina, uma vez que houve a retirada do agente de ligação cruzada (GLI), não foi possível observar, de forma clara, uma transição vítrea, nem do segmento flexível tampouco do segmento rígido. Novamente, pode ser atribuído a uma funcionalidade maior que 2 a estes polióis de origem vegetal, que podem estar atuando como agente de reticulação.

A Figura 39 apresenta as curvas de DSC dos revestimentos com diferentes proporções de OMRFO 20H e PPG. Observa-se que, quando a porcentagem de polioli de origem vegetal é maior, é difícil a visualização da transição de segunda ordem (T_g). Contudo, com o aumento da fração mássica do polioli petroquímico frente ao polioli de origem vegetal, é observada uma T_g em torno de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, no caso do poliuretano com proporção de OMRFO 20H/PPG 20/80.

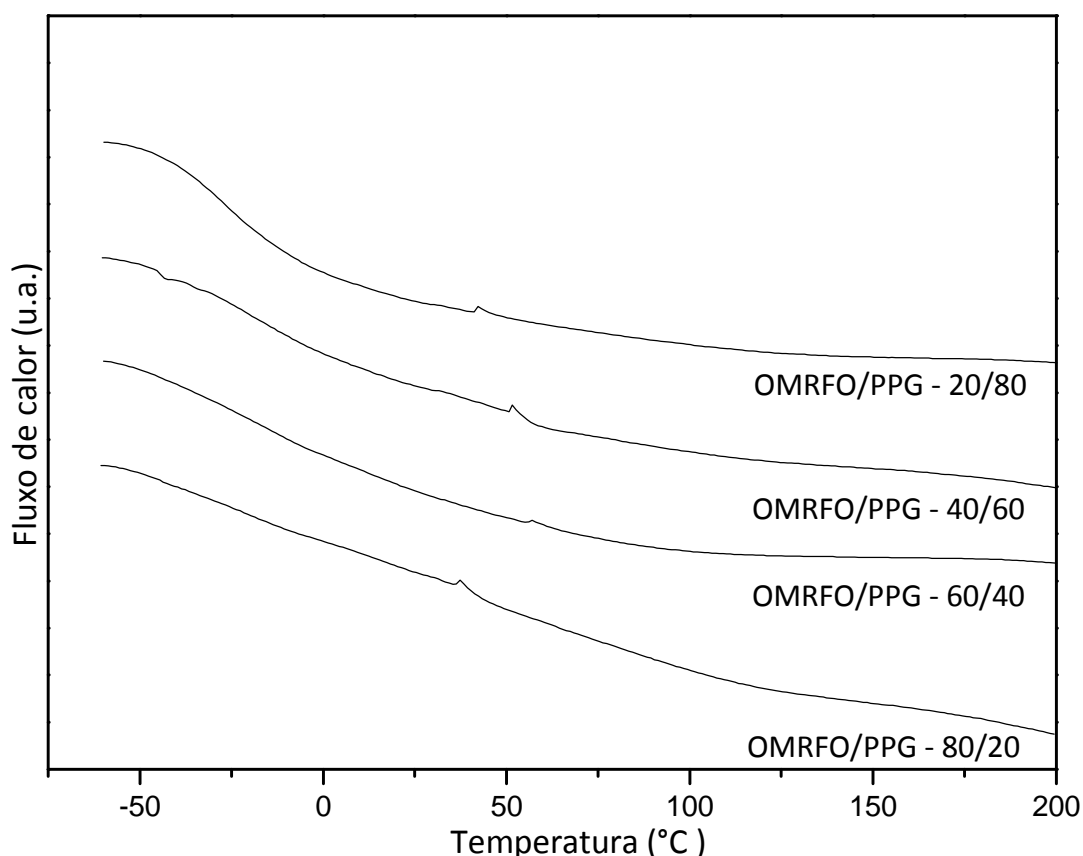


Figura 41 – Curvas de DSC dos revestimentos com diferentes proporções de OMRFO 20H e PPG.

Para uma melhor análise das curvas de DSC dos revestimentos uretânicos, foi realizada a síntese apenas dos segmentos rígidos, sendo o comportamento térmico também analisado por DSC, como pode ser verificado na Figura 40.

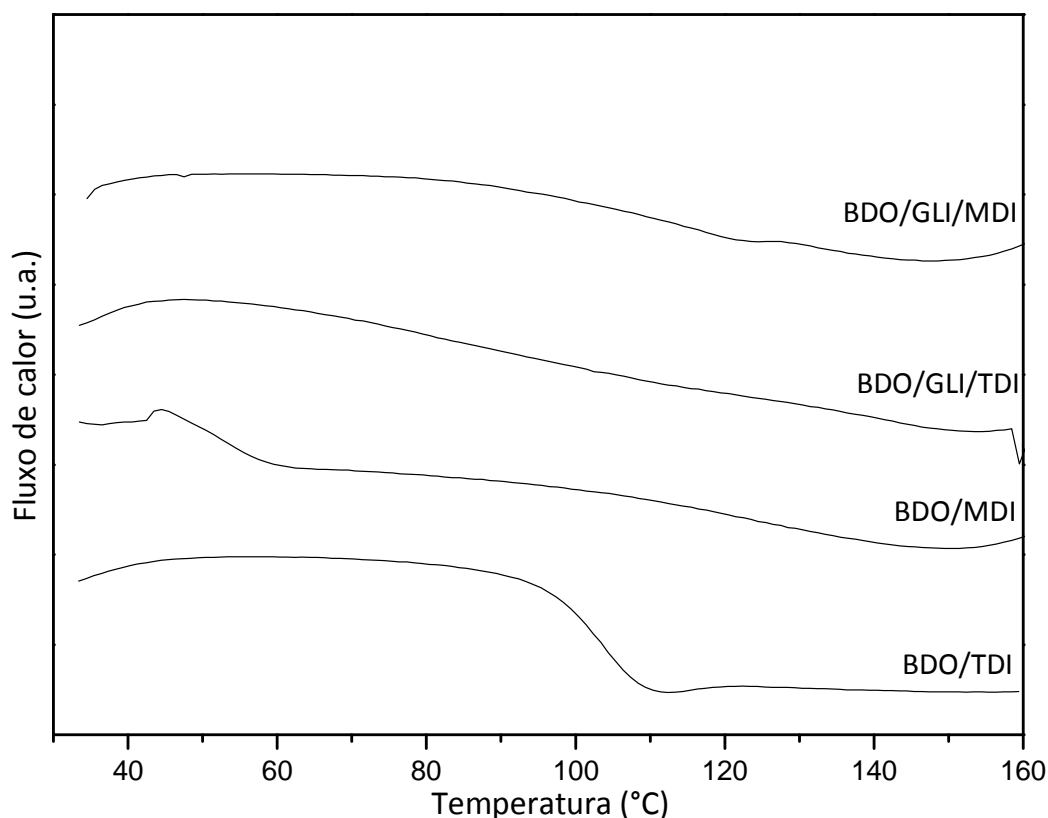


Figura 42 – Curvas de DSC dos segmentos rígidos.

É possível observar, na Figura 40, que a avaliação térmica dos segmentos rígidos com glicerina não apresentou alteração evidente na linha base. Entretanto, os segmentos rígidos com o reagente bifuncional (BDO), apresentaram tal alteração a 52 °C para o segmento com BDO/MDI e a 104 °C para o segmento com BDO/TDI. Todavia, esta T_g não foi observada quando da avaliação dos revestimentos uretânicos, cujos termogramas estão dispostos na Figura 38, possivelmente devido à presença do poliol de origem vegetal.

As Figuras 41, 42 e 43 mostram as curvas termogravimétricas dos revestimentos de PU e a Tabela 6 dispõe os valores de T_i (temperatura inicial de decomposição), $T_{máx.}$ (temperatura de decomposição com perda de massa máxima) e T_f (temperatura final de decomposição).

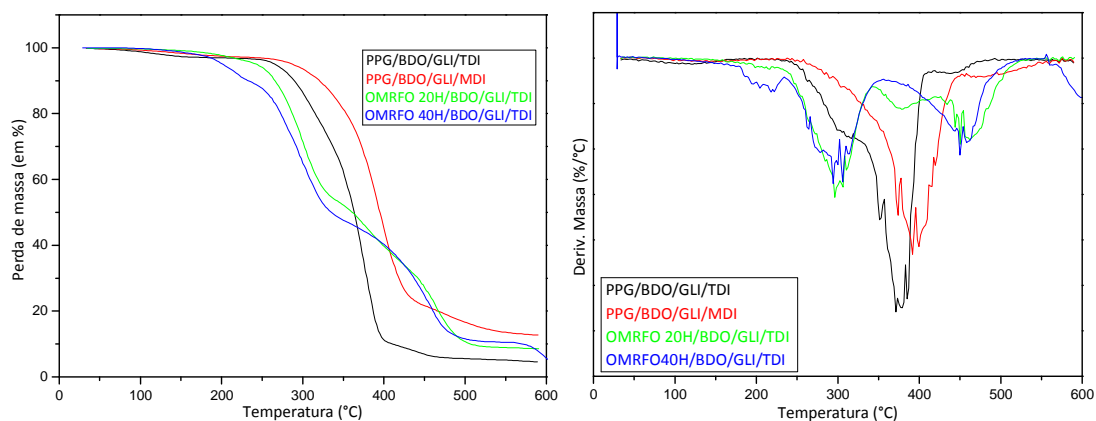


Figura 43 – Curvas termogravimétricas (esquerda) e DTG (direita) dos revestimentos de cura com a umidade (produtos com glicerina).

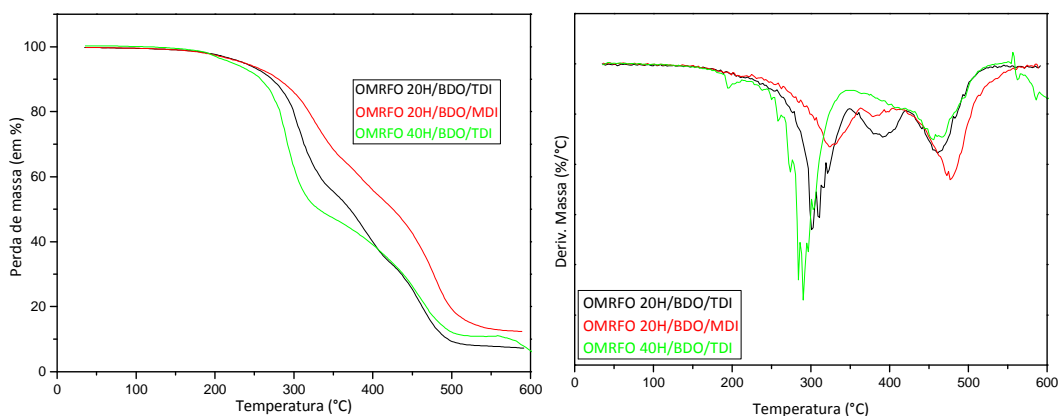


Figura 44 – Curvas termogravimétricas (esquerda) e DTG (direita) dos revestimentos de cura com a umidade (produtos sem glicerina).

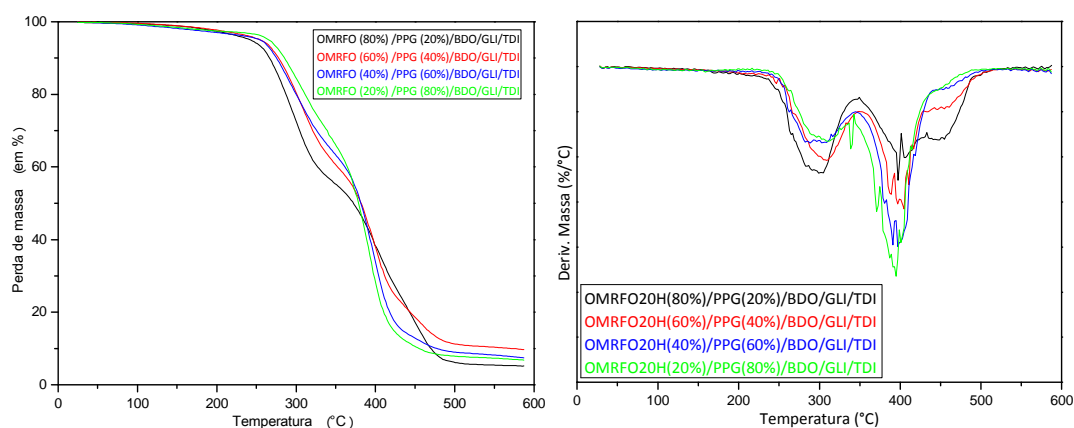


Figura 45 – Curvas termogravimétricas (esquerda) e DTG (direita) dos revestimentos de cura com a umidade com diferentes proporções entre OMRFO e PPG.

A decomposição térmica dos poliuretanos ocorre, normalmente, em dois ou três processos. O primeiro é atribuído à decomposição do segmento rígido, e este processo resulta na formação de isocianato e álcool, aminas primárias ou secundárias e olefinas, e

dióxido de carbono. Quando uma maior quantidade de segmento flexível é usada, a taxa de decomposição do segmento rígido diminui. A segunda e a terceira etapas de decomposição são referentes ao segmento flexível. Após a primeira etapa, quando as ligações mais fracas do PU são quebradas, os dois processos seguintes ocorrem de forma mais lenta e dependem da estrutura e do arranjo tridimensional do segmento flexível [CHATTOPADHYAY, 2009].

Tabela 7 – Temperaturas de decomposição dos revestimentos de cura com a umidade.

Composição	T_{1inicial}	T_{1máx.}	T_{2inicial}	T_{2máx.}	T_{3inicial}	T_{3máx.}	T_{final}	SR (%)
PPG/BDO/GLI/TDI	264	371	-----	-----	-----	-----	466	42,8
OMRFO 20H/BDO/GLI/TDI	241	295	339	377	423	449	505	51,9
OMRFO 20H/BDO/TDI	193	300	349	391	420	460	503	27,7
PPG/BDO/GLI/MDI	239	391	-----	-----	-----	-----	461	50,4
OMRFO 20H/BDO/MDI	206	322	346	378	424	476	534	36,6
OMRFO 20H(80%)/PPG(20%)/BDO/GLI/TDI	228	299	347	397	-----	-----	485	50,1
OMRFO 20H(60%)/PPG(40%)/BDO/GLI/TDI	241	309	349	405	-----	-----	477	48,1
OMRFO 20H(40%)/PPG(60%)/BDO/GLI/TDI	238	290	346	398	-----	-----	478	46,0
OMRFO 20H(20%)/PPG(80%)/BDO/GLI/TDI	257	314	352	396	-----	-----	465	44,5
OMRFO 40H/BDO/GLI/TDI	235	294	375	449	571	597	640	74,4
OMRFO 40H/BDO/TDI	187	289	371	453	569	599	645	50,3

Na Figura 41, pode ser observado que os revestimentos com OMRFO 20H e OMRFO 40H apresentaram três processos de decomposição, com perdas de massa de 46,3, 19,5 e 24,1% para a composição com OMRFO 20H e perdas de 55,7, 34,3 e 9,6 % para a composição com OMRFO 40H. Os revestimentos com PPG apresentaram apenas uma etapa de decomposição, sendo que a composição PPG/BDO/GLI/TDI apresentou perda de massa de 90,4 %, enquanto que a composição PPG/BDO/GLI/MDI apresentou perda de 78,5%. Ao se comparar a estabilidade térmica destes mesmos polímeros, pode ser observado que, aqueles que possuem o polioli petroquímico apresentaram uma maior estabilidade térmica frente aos polímeros com polioli de origem vegetal. Fato este que pode ser atribuído também à menor estabilidade do polioli de origem vegetal frente ao petroquímico, como pôde ser observado previamente na Figura 27 (página 37).

Na Figura 42, podem ser observadas as curvas termogravimétricas dos revestimentos à base de polioli de origem vegetal sem glicerina. Estes revestimentos apresentaram menor estabilidade térmica comparados àqueles com glicerina, possivelmente pela diminuição do grau de reticulação do material. Quando comparados o comportamento dos revestimentos entre si, a composição com OMRFO 40H, apesar de apresentar uma menor estabilidade, a qual é atribuída à menor temperatura inicial de decomposição, apresentou temperaturas de decomposição maiores na segunda e terceira etapas, atribuídas ao segmento flexível. Este comportamento pode ser atribuído a um arranjo tridimensional mais estável do segmento flexível contendo OMRFO 40H dentro da massa polimérica em relação ao segmento com OMRFO 20H.

As curvas termogravimétricas da Figura 43 mostram que todos os revestimentos de composição variada entre OMRFO 20H/PPG apresentaram dois processos de decomposição. Ao analisar estas curvas, juntamente com os valores dispostos na Tabela 7, pode ser observado que, com o aumento da quantidade de PPG na composição dos revestimentos, há um aumento na estabilidade térmica destes já que, por conseguinte, ocorre um aumento no valor de T_i . Contudo, novamente, devido a esta mudança na composição, ocorre a diminuição no valor de T_f . Pode ser constatado também que, com a diminuição da quantidade de OMRFO 20H na composição dos revestimentos, ocorre concomitantemente uma diminuição na porcentagem de perda de massa referente à primeira etapa de decomposição, sendo esta perda igual a 44,2, 40,0, 35,7 e 34,2 %, referente aos revestimentos com proporção OMRFO/PPG igual a 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80, respectivamente. Este resultado está de acordo já que, seguindo esta mesma ordem na composição dos revestimentos, há uma diminuição no teor de segmento rígido.

Na Figura 44 é mostrado o comportamento dinâmico-mecânico obtido por DMA de alguns revestimentos em função da temperatura e a Tabela 8 apresenta os valores do logaritmo do módulo de armazenamento a 20°C das respectivas composições.

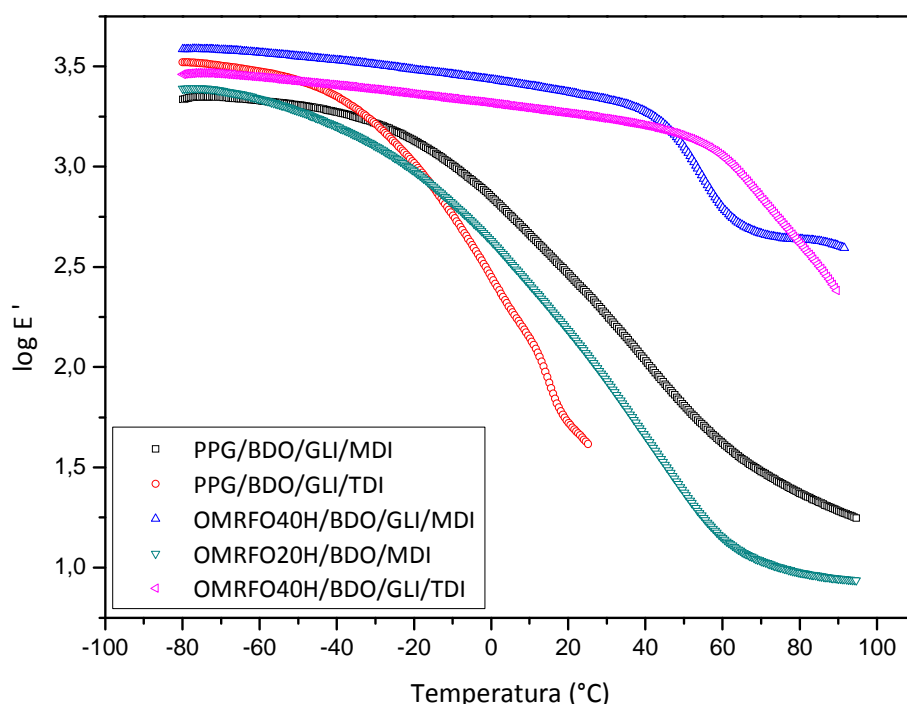


Figura 46 – Curvas de DMA dos revestimentos uretânicos: logaritmo do módulo de armazenamento vs. temperatura.

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica [CASSU, 2005].

Ao se comparar o valor do logaritmo do módulo de armazenamento da Tabela 8 é possível observar que esses valores são maiores para os revestimentos com o polioli OMRFO 40H frente aos demais revestimentos. Entretanto, esta comparação é equivocada uma vez que os revestimentos com estes polióis (OMRFO 40H), a 20°C, encontram-se no platô elástico, enquanto que os demais revestimentos encontram-se em um estágio de transição do modo elástico para o viscoso.

Sendo assim, a comparação pode ser realizada com os revestimentos que apresentam o mesmo comportamento, ou seja, aqueles com OMRFO 40H entre si e os outros três restantes também entre si. Desta forma, observou-se que os revestimentos com MDI apresentaram um valor de logaritmo do módulo de armazenamento maior frente aqueles com TDI, comportamento este semelhante ao observado por Monteavaro *et. al.* para a avaliação de poliuretanos sintetizados a partir de polioli obtido de óleo de

soja epoxidado. A estrutura mais rígida do MDI frente à do TDI pode ser responsável por este comportamento.

Tabela 8 – Valores do módulo de armazenamento dos revestimentos uretânicos.

Composição	log E', à 20°C	SR (%)
PPG/BDO/GLI/TDI	1,72	42,8
PPG/BDO/GLI/MDI	2,46	50,4
OMRFO 40H/BDO/GLI/MDI	3,37	80,1
OMRFO 20H/BDO/MDI	2,18	36,6
OMRFO 40H/BDO/GLI/TDI	3,26	74,7

O revestimento com OMRFO 20H apresentou um valor de log de E', a 20°C, menor que o do revestimento com poliol petroquímico e mesmo diisocianato (MDI). Entretanto, quando comparado ao revestimento com PPG e TDI, àquele com OMRFO 20H, apresentou um maior valor log de E', mesmo com menor teor de segmento rígido. Desta forma, a maior funcionalidade do poliol de origem vegetal frente ao poliol petroquímico pode ser responsável por este comportamento. O aumento da funcionalidade do poliol aumenta a rigidez do material polimérico [MONTEAVARO, 2005].

Através das curvas dinâmico-mecânicas é possível obter informações sobre as transições vítreas dos materiais. A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento E' ou pelos máximos das curvas de E'' ou de tan δ em função da temperatura [CASSU, 2005]. Na Figura 45 são apresentadas as curvas de tan δ em função da temperatura dos revestimentos uretânicos.

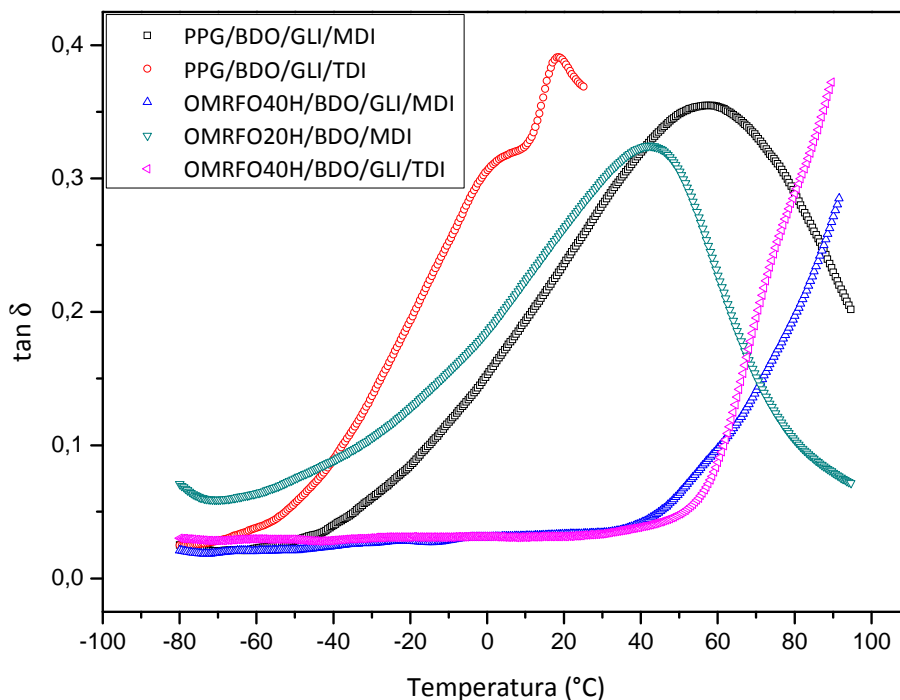


Figura 47 – Curvas de DMA dos revestimentos uretânicos: $\tan \delta$ vs. temperatura.

Através das curvas da Figura 45 é possível observar, para os revestimentos com polioli petroquímico, a presença de dois máximos atribuídos à T_g do segmento flexível em 18° e 57°C para aqueles com TDI e MDI, respectivamente. Também é possível observar esta mesma transição para o revestimento com OMRFO 20H em torno de 42°C. Entretanto, para os revestimentos com polioli OMRFO 40H, não é observado claramente a presença de um máximo referente à T_g nesta faixa de temperatura, comportamento que pode ser atribuído a maior reticulação destes materiais pela presença de um polioli com possível funcionalidade maior que 2 (OMRFO 40H). Todavia, é possível observar, pelo perfil destas curvas, que a formação de um máximo ocorre em temperaturas mais elevadas, havendo a necessidade de uma análise em uma faixa de temperatura mais elevada.

O tempo de cura de alguns revestimentos foi monitorado após sua aplicação em uma superfície de madeira. A espessura dos revestimentos e o tempo de cura ao toque e ao manuseio estão dispostos na Tabela 9. A Figura 46 mostra um exemplo da aparência dos revestimentos aplicados à madeira após estarem completamente curados.

Tabela 9 – Valores para o teste de cura em superfície de madeira para algumas composições dos revestimentos uretânicos.

Composição	Espessura média (mm)	Cura ao toque (minutos)	Cura ao manuseio (minutos)	SR (%)
PPG/BDO/GLI/TDI	0,326	298	404	42,8
PPG/BDO/GLI/MDI	0,348	58	88	50,4
OMRFO40H/BDO/GLI/TDI	0,111	25	220	74,7
OMRFO40H/BDO/TDI	0,236	ND	> 1440	50,3
OMRFO40H/BDO/GLI/MDI	0,184	ND	90	80,1
OMRFO40H/BDO/MDI	0,055	17	43	40,1
OMRFO20H/BDO/GLI/MDI	0,245	9	21	59,6
OMRFO20H/BDO/MDI	0,192	7	21	36,6



Figura 48 – Exemplo de dois dos revestimentos sintetizados depois de aplicados na madeira.

É possível observar, na Tabela 8, que os revestimentos produzidos a partir do MDI como isocianato, foram aqueles que apresentaram o menor tempo cura, quando comparados aos revestimentos com TDI, devido à maior reatividade do primeiro. Ao compararmos o tempo de cura dos revestimentos com poliols de origem vegetal, aqueles com OMRFO 20H apresentaram um menor tempo de cura em relação àqueles com OMRFO 40H. Este fenômeno pode ser atribuído, possivelmente, à maior funcionalização do OMRFO 40H em relação ao OMRFO 20H. Este efeito faz com que o material uretânico com este poliols seja mais reticulado, sendo este efeito de reticulação ainda

mais acentuado com a reação dos grupos NCO livre com a umidade do ar. Acrescido a isto, pode ser atribuído, também, o fato dos revestimentos com OMRFO 40H possuírem um teor de segmento rígido maior em relação aos revestimentos com OMRFO 20H, sendo que o segmento rígido proporciona o entrelaçamento da matriz polimérica elástica através da atuação deste como ponto de amarração [ALMEIDA et al., 2000]. Isso faz com que as moléculas de H_2O presentes no ar tenham uma maior dificuldade em permear na massa polimérica para curar totalmente o revestimento [CHATTOPADHYAY, 2006].

6. Conclusões

Através da ozonólise do óleo de milho por 20 ou 40 horas, seguido de uma reação de redução com NaBH_4 , foram obtidos polióis de origem vegetal, os quais foram identificados como OMRFO 20H e OMRFO 40H.

Os polióis de origem vegetal desenvolvidos neste trabalho mostraram mudança no comportamento térmico. Foi observado um aumento na temperatura de fusão, devido à presença de novos grupos funcionais, e uma diminuição na estabilidade térmica em relação ao OM de origem e ao PPG, devido à cisão das cadeias do triacilglicerol promovida pela ozonólise.

Os dois polióis foram utilizados na síntese de revestimentos poliuretânicos de cura com a umidade em proporção NCO/OH igual a 1,2, utilizando TDI ou MDI como diisocianatos, 1,4 – butanodiol como extensor de cadeia e glicerina como agente de reticulação. Foram sintetizados, também, revestimentos com o polipropileno glicol, além de composições com variações entre o polioli petroquímico e o polioli de origem vegetal.

A cura total dos revestimentos foi detectada através do FTIR pelo desaparecimento da banda em 2275 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo NCO.

A análise por DSC dos revestimentos revelou que, aqueles à base de PPG apresentaram transição de segunda ordem (T_g), enquanto que a análise dos revestimentos com OMRFO 20 ou 40H não revelou esta transição. Isto se deve ao aumento do grau de reticulação dos polímeros com OMRFO, já que estes, possivelmente, tem funcionalidade maior que 2, resultando na diminuição da mobilidade das cadeias do polímero. Quando os revestimentos com composições variadas entre OMRFO 20H e PPG foram analisados, foi observado que, com o aumento de OMRFO 20H, não foi observada a transição mencionada (T_g).

Foi detectado através das curvas TG dos revestimentos que a estabilidade térmica daqueles com OMRFO 20H e 40H foram menores frente aos com PPG. Contudo, a temperatura de decomposição final dos revestimentos com polioli de origem vegetal foi maior comparada àqueles com polioli de origem petroquímica.

Foi observado um maior valor do logaritmo do módulo de armazenamento a 20°C dos revestimentos com polioli de origem vegetal (OMRFO 40H) frente aos revestimentos com polioli petroquímico. Entretanto, esta comparação não é conclusiva, uma vez que estes materiais se encontram em regiões de comportamento distinto. Também foi observado que, devido a maior reticulação dos revestimentos com OMRFO 40H, não pode ser detectada claramente a transição vítrea destes materiais através do máximo das curvas do $\tan \delta$ pela temperatura.

O tempo de cura dos revestimentos com polioli de origem vegetal foi menor que o dos revestimentos com polioli petroquímico. Comparando os revestimentos com polioli de

origem vegetal, aqueles com OMRFO 20H apresentaram menor tempo de cura, fato atribuído, possivelmente, a maior reticulação dos materiais com OMRFO 40H, que dificulta a permeação de H_2O para curar totalmente os revestimentos.

7. Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, C.L.; Gonçalves, D.; Pinto, M.R.; Akcelrud,L.; *Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmico e Mecânico*; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.10, nº 4 (2000) 193 – 201
- AOCS recommended practice Cd 1b-87 – *Iodine value of fats and oils cyclohexane method* (1997)
- ASTM D 1957 – 86 – *Standard test method for hydroxyl value of fatty oils and acids* (1995)
- BARON, A.; Hernandez, J.R.; Ibarboure, E.; Derail, C.; Papon, E.; *Adhesives based on polyurethane graft multiblock copolymers: Tack, rheology and first morphological analyses*; International Journal of Adhesion & Adhesives 29 (2009) 1–8
- BIL, M.; Ryszkowska, J.; Wozniak, P.; Kurzydłowski, K.J.; Lewandowska-Szumieł, M.; *Optimization of the structure of polyurethanes for bone tissue engineering applications*; Acta Biomaterialia 6 (2010) 2501–2510
- CARLSSON A.S.; *Plant oils as feedstock alternatives to petroleum – A short survey of potential oil crop platforms*; Biochimie 91 (2009) 665–670
- CASSU, S.N.; Felisberti, M.I.; *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*; Química Nova 28 (2) (2005) 255–263
- CHATTOPADHYAY, D.K.; Prasad, P.S.R.; Sreedhar, B.; Raju, K.V.S.N.; *The phase mixing of moisture cured polyurethane-urea during cure*; Progress in Organic Coatings 54 (2005) 296–304
- CHATTOPADHYAY, D.K.; *The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure*; Polymer 47 (2006) 3814–3825
- CHATTOPADHYAY, D.K.; Raju, K.V.S.N.; *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*; Progress in Polymer Science 32 (2007) 352–418
- CHATTOPADHYAY, D.K.; Webster, D.C.; *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*; Progress in Polymer Science 34 (2009) 1068–1133
- DAI, H.; Yang, L.; Lin, B.; Wang, C.; Shi, G.; *Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethanediol and 1,2-Propanediol*; Journal American Oil Chemists' Society 86 (2009) 261–267
- DUFF, D.W.; Macial, G.E.; *Monitoring Postcure Reaction Chemistry of Residual Isocyanate in 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) Based Isocyanurate*; Macromolecules 24 (1991) 387

- DUSEK, K.; Spirkova, M.; Havlicek, I.; *Network formation of polyurethanes due to side reactions*; Macromolecules 23 (1990) 1774
- DUTTA, S.; Karak, N.; *Synthesis, characterization of poly(urethane amide) resins from Nahar seed oil for surface coating applications*; Progress in Organic Coatings 53 (2005) 147–152
- ESPINOSA, L.M.; Meier, M.A.R.; *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!*; European Polymer Journal 47 (2011) 837–852
- FASINA O.O., Craig-Schmidt M., Colley Z., Hallman H., *Predicting melting characteristics of vegetable oil from fatty acid composition*; LWT – Food Science and Technology 41 (2008) 1501-1505.
- FAZENDA, J.M.R.; Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia; 3ª edição; Editora Blucher, 2005
- FERRER, M.; Babb, D.; Ryan, A.; *Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol*; Polymer 49 (2008) 3279–3287
- GARCÍA-PACIOS, V.; Costa, V.; Colera, M.; Martín-Martínez, J.M.; *Affect of polydispersity on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate polyol*; International Journal of Adhesion & Adhesives 30 (2010) 456–465
- GARDNER, G.J.; *Moisture-Curing Polyurethanes*; Journal of Protecting Coating and Linings 13 (2) (1996) 81
- GUO, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z.S.; *Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil*; Journal of Polymer and the Environment, 10 (2002)
- GUO, A.; Javni, I.; Petrovic, Z.S.; *Preparation and characterization of soy-based polyols*; Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States; March 28–April 1 2004
- HARIKRISHNAN, G.; Singh, S.N.; Kiesel, E.; Macosko, C.W.; *Nanodispersions of carbon nanofiber for polyurethane foaming*; Polymer 51 (2010) 3349-3353
- JAYADAS N.H., Nair K.P.; *Coconut oil as base oil for industrial lubricants—evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties*; Tribology International 39 (2006) 873–878
- KRÓL, P.; *Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers*; Progress in Materials Science 52 (2007) 915–1015
- LU, M.; Zhou, J.; Wang, L.; Zhao, W.; Lu, Y.; Zhang, L.; Liu, Y.; *Design and Preparation of Cross-Linked Polystyrene Nanoparticles for Elastomer Reinforcement*; Journal of Nanomaterials (2010) 1–8

- MISHRA, A.K.; Chattopadhyay, D.K.; Sreedhar, B.; Raju, K.V.S.N.; *FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings*; Progress in Organic Coatings 55 (2006) 231–243
- MONTEAVARO, L.L.; da Silva, E.O.; Costa, A.P.O.; Samios, D.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; *Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization*; Journal of the American Oil Chemical Society 82, 5 (2005) 365 – 371
- NARINE, S.S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P.; *Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: I. Elastomers*; Journal of the American Oil Chemists' Society 84 (2007) 55 – 63 (a)
- NARINE, S.S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P.; *Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams*; Journal of the American Oil Chemists' Society 84 (2007) 65 – 72 (b)
- NARINE, S.S.; Yue, J.; Kong, X.; *Production of polyols from canola oil and their chemical identification and physical properties*; Journal of the American Oil Chemists' Society 84 (2007) 173 – 179 (c)
- PACHECO, M.F.M.; *Propriedades físico-mecânicas, químicas e morfologia de elastômeros microcelulares de poliuretano*; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 17, 3 (2007) 234 – 239
- PETROVIC', Z.S.; Javni, I.; Divjakovic', V.; *Structure and Physical Properties of Segmented Polyurethane Elastomers Containing Chemical Crosslinks in the Hard Segment*; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 36 (1998) 221–235
- PETROVIC, Z.S.; Zhang, W.; Javni, I.; *Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis*; Biomacromolecules 6 (2005) 713–719
- SADOWSKA, J.; Johansson, B.; Johannessen, E.; Friman, R.; Broniarz-Press, L.; Rosenholm, J.B.; *Characterization of ozonated vegetable oils by spectroscopic and chromatographic methods*; Chemistry and Physics of Lipids 151 (2008) 85–91
- SEGA, A.; Zanardi, I.; Chiasserini, L.; Gabbrielli, A.; Bocci, V.; Travagli, V.; *Properties of sesame oil by detailed ^1H and ^{13}C NMR assignments before and after ozonation and their correlation with iodine value, peroxide value, and viscosity measurements*; Chemistry and Physics of Lipids 163 (2010) 148–156
- SHARMA, V.; Kundu, P.P.; *Condensation polymers from natural oils*; Progress in Polymer Science 33 (2008) 1199–1215
- SOLOMONS, T.W.G.; Química Orgânica 1, 7ª Edição. Rio de Janeiro: editora LTC, 2001, página 295
- TRAN, P., Graiver, D., Narayan, R.; *Ozone-Mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil*; Journal American Oil Chemists' Society Vol. 82, no. 9 (2005) 653-659

YADAV S.; Zafar, F.; Hasnat, A.; Ahmad, S.; *Poly(urethane fatty amide) resin from linseed oil - A renewable resource*; Progress in Organic Coatings 64 (2009) 27–32